



Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparentes conducteurs et cellules solaires à coloran

Germain Rey

► To cite this version:

Germain Rey. Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparentes conducteurs et cellules solaires à coloran. Matériaux. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : . tel-01122274

HAL Id: tel-01122274

<https://theses.hal.science/tel-01122274>

Submitted on 3 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Germain Rey

Thèse dirigée par **Daniel Bellet**
et codirigée par **Céline Ternon**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique**
et de l'**Ecole Doctorale Ingénierie - Matériaux Mécanique Environnement Energétique Procédés Production**

Etude d'oxydes métalliques nano-structurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques

notamment oxydes transparents conducteurs
et cellules solaires à colorant

Thèse soutenue publiquement le **23 mai 2012**,
devant le jury composé de :

M. Daniel Lincot

Directeur de recherche au CNRS, IRDEP, Président

M. Pierre Galtier

Directeur de recherche au CNRS, GEMaC, Rapporteur

M. Fabrice Odobel

Directeur de recherche au CNRS, CEISAM, Rapporteur

Mme Patricia Prod'Homme

Ingénieure, Total, Palaiseau, Examinatrice

M. Daniel Bellet

Professeur à Grenoble INP, LMGP, Directeur de thèse

Mlle Céline Ternon

Maître de conférences à Grenoble INP, LTM, Co-Directrice de thèse



Table des matières

Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques	1
Introduction	3
I Cellules solaires à colorant et intégration d'oxydes métalliques comme transporteurs d'électrons	7
I.1 Les cellules solaires à colorant	8
I.1.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant	8
I.1.2 Séparation des charges à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte	14
I.1.3 Transport et recombinaison des charges	16
I.1.4 Voies d'amélioration des cellules solaires à colorant	21
I.1.5 Conclusion	23
I.2 Photoanode nanostructurée et oxyde de zinc	24
I.2.1 Influence de la morphologie de la photoanode	24
I.2.2 Propriétés physico-chimiques du ZnO	29
I.2.3 Intégration du ZnO dans les cellules solaires à colorant	31
I.2.4 Méthodes d'élaboration de nanostructures de ZnO	33
I.3 Oxydes transparents conducteurs : cas de l'oxyde d'étain	37
I.3.1 Les oxydes transparents conducteurs	37
I.3.2 L'oxyde d'étain comme TCO	41
I.4 Conclusion	44
II Méthodes expérimentales	45
II.1 Synthèses d'oxydes	46
II.1.1 Dépôt d'oxyde stannique par pyrolyse d'aérosol	46
II.1.2 Dépôt MOCVD de nanofils de ZnO	54
II.1.3 Dépôt chimique en solution de nanofils d'oxyde de zinc	59
II.1.4 Dépôt chimique en solution non aqueuse de nanoparticules d'oxyde de zinc	61
II.2 Réalisation de cellules solaires à colorant	62
II.2.1 Montage de la cellule	62
II.2.2 Constituants d'une cellule	63
II.2.3 Les différentes morphologies des photoanodes	64
II.3 Techniques de caractérisation	65
II.3.1 Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques	65
II.3.2 Spectroscopie UV-Vis-nIR	68
II.3.3 Mesures électriques sur couches minces	78

II.3.4	Caractérisations des cellules solaires à colorant	80
II.4	Conclusion	87
III	Oxyde stannique dopé au fluor	89
III.1	Influence des paramètres de dépôt	90
III.1.1	Influence de la température de dépôt	90
III.1.2	Influence du débit de pulvérisation de la solution de précurseur	99
III.1.3	Influence du dopage par le fluor	103
III.1.4	Conclusion	108
III.2	Evolution du film en fonction de son épaisseur	109
III.2.1	Propriétés structurales	109
III.2.2	Propriétés optiques en fonction de l'épaisseur	117
III.2.3	Propriétés électriques	120
III.2.4	Performances des couches élaborées	121
III.3	Transport électronique dans l'oxyde stannique	123
III.3.1	Phénomènes physiques	123
III.3.2	Résultats expérimentaux	126
III.3.3	Mécanismes de diffusion limitants	130
III.4	Conclusion	140
IV	Nanostructures d'oxyde de zinc	141
IV.1	Elaboration par MOCVD de nanofils de ZnO	142
IV.1.1	Etude paramétrique du dépôt MOCVD	142
IV.1.2	Nucléation et croissance du ZnO sur différents substrats	148
IV.1.3	Influence de la chimie de surface de l'oxyde stannique sur le dépôt de nanofils de ZnO	154
IV.2	Elaboration par CBD de nanofils ou nanoparticules de ZnO	161
IV.2.1	Nanofils élaborés par CBD	161
IV.2.2	Nanoparticules de ZnO élaborées par CBD	163
IV.3	Structures composites nanofils / nanoparticules	165
IV.3.1	Composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD	165
IV.3.2	Composites nanofils CBD / nanoparticules CBD	167
IV.4	Conclusion	168
V	Etude des cellules solaires à colorant à base de ZnO nanostructuré	169
V.1	Cellules solaires réalisées à partir de nanofils de ZnO	170
V.1.1	Réalisation des cellules	170
V.1.2	Performances photovoltaïques des différents nanofils de ZnO	171
V.1.3	Recombinaison et transport des électrons dans les nanofils de ZnO	173
V.1.4	Bilan des cellules solaires constituées de nanofils de ZnO	179
V.2	Cellules solaires à photoanodes de ZnO composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD	180
V.2.1	Morphologie des photoanodes	180
V.2.2	Performance photovoltaïque des structures composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD	181
V.2.3	Caractérisation des cellules par spectroscopie d'impédance	182
V.2.4	Analyse des performances photovoltaïques des cellules composites	187
V.3	Cellules solaires composites tout CBD et cellules de référence	190
V.3.1	Cellules solaires composites nanofils CBD / nanoparticules CBD	190

V.3.2	Cellules de référence à nanoparticules de ZnO	192
V.4	Conclusion	194
Conclusion et perspectives		197
Annexes		201
A Méthode de calcul de l'indice de réfraction d'un film mince à partir de sa transmittance et réflectance		
		203
A.1	Calcul des spectres de transmittance et réflectance d'un film test	203
A.2	Application de la méthode d'inversion au film test	204
A.2.1	Evaluation de la multiplicité des solutions	204
A.2.2	Calcul de la dispersion de l'indice de réfraction	206
A.2.3	Calcul de l'épaisseur du film	207
A.3	Validation de la méthode d'inversion par ellipsométrie	209
B Sensibilité paramétrique de l'ajustement des spectres d'impédance		211
B.1	Introduction	211
B.2	Définition de la sensibilité paramétrique	211
B.3	Application au modèle d'impédance	212
Bibliographie générale		215
Glossaire		239

Etude d'oxydes métalliques
nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour
applications photovoltaïques

Introduction

La production et l'approvisionnement en énergie sont devenus des enjeux majeurs avec des répercussions environnementales, économiques et politiques. La majeure partie de l'énergie utilisée dans le monde est d'origine fossile ou minière. En effet, selon l'agence internationale de l'énergie (IEA International Energy Agency), durant l'année 2009, 86,7 % de l'énergie consommée à l'échelle mondiale a été produite à partir de ressources non renouvelables. Ces sources d'énergies étant limitées, des pénuries pourraient subvenir dans les prochaines décennies si le niveau de consommation actuel est maintenu. Pour faire face à cet épuisement des ressources, à l'augmentation de leurs coûts et aux conséquences environnementales, il est essentiel de développer l'exploitation de sources d'énergies pérennes. Dans ce contexte, l'année 2012 a été déclarée « année de l'énergie durable pour tous » par les Nations Unies. En outre, la production d'énergie de façon durable doit être compétitive vis-à-vis des sources fossiles ou minières, afin de favoriser le déploiement rapide et global de ces méthodes de production énergétique.

Toutes ces sources d'énergies dites renouvelables sont issues directement ou indirectement de l'énergie rayonnée par le soleil, exceptée le cas de l'énergie géothermique profonde et de l'énergie marémotrice. La puissance solaire reçue au niveau de la surface terrestre est de l'ordre de 10^{17} W. Celle-ci est considérable au regard de la puissance moyenne consommée à l'échelle mondiale, qui est de $1,6 \cdot 10^{13}$ W pour l'année 2009 selon l'IEA. Ceci montre que le soleil fournit à la terre bien plus d'énergie que les besoins de l'humanité, d'où l'intérêt d'exploiter cette ressource pour couvrir nos besoins énergétiques.

La conversion directe de l'énergie radiative provenant du soleil en énergie électrique par effet photovoltaïque représente un intérêt majeur du fait de la place de l'électricité dans le monde actuel.

Cependant, la production d'énergie à partir de cellules photovoltaïques reste coûteuse. En 2010, le prix de revient de l'électricité photovoltaïque était de 0,16 à 0,35 €/kWh pour une installation située en Europe d'après l'association des industries photovoltaïques européennes (EPIA European Photovoltaic Industry Association). A titre de comparaison, l'électricité est facturée environ 0,10 €/kWh pour un particulier en France. Le coût élevé de cette technologie est un handicap majeur qui freine le développement de la production d'électricité photovoltaïque.

Toutefois, les coûts de l'énergie photovoltaïque ne cessent de diminuer. La parité (égalité des coûts du kWh photovoltaïque et du réseau) sera atteinte d'ici quelques années, tout au moins dans le sud de l'Europe. Cette tendance est due en partie aux efforts importants sur le plan technologique, où l'augmentation de la cadence de production et la réduction des coûts sont les maîtres mots. D'autre part, d'intenses travaux de recherche tentent de mieux comprendre les problèmes scientifiques rencontrés dans la conception et l'élaboration des cellules solaires, et de proposer des solutions adaptées et diverses. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, notamment dans le but de mieux

comprendre certains des mécanismes qui se produisent dans un type particulier de cellule photovoltaïque : les cellules solaires à colorant.

Les cellules solaires à colorant, qui font donc l'objet de ce travail, sont de bonnes candidates pour la réalisation de dispositifs peu coûteux. En effet, les cellules photovoltaïques les plus répandues, en silicium ou à films minces, comportent un absorbeur au sein duquel les deux types de porteurs photogénérés, les électrons et les lacunes, peuvent donner lieu à des recombinaisons. Afin d'assurer une extraction efficace des porteurs photogénérés, il est indispensable d'utiliser des matériaux très purs pour la fabrication de ces cellules, ce qui a un impacte sur leurs coûts. A l'inverse, l'absorbeur utilisé dans les cellules solaires à colorant est une monocouche moléculaire de colorant adsorbée à la surface d'un semi-conducteur. Les deux types de porteurs sont séparés à l'échelle moléculaire et ne coexistent pas au sein du même matériau après séparation, ce qui limite les recombinaisons au niveau interfaces. Ainsi, les constituants utilisés pour réaliser ces cellules nécessitent une pureté moindre, permettant de réduire leurs coûts de fabrication. En outre, les cellules solaires à colorant peuvent être réalisées sur des substrats flexibles permettant d'obtenir des sources d'énergie adaptées à des applications mobiles. Enfin, la couleur et la semi-transparence de ce type de cellules solaires facilitent leur intégration architecturale et autorisent leur utilisation comme vitrages.

Afin de compenser la faible absorption lumineuse d'une monocouche de colorant, le semi-conducteur qui la supporte est structuré à l'échelle nanométrique sous la forme d'une couche mince formée de nanoparticules. Cela permet d'augmenter la surface développée et donc d'augmenter la quantité de colorant adsorbé. Cependant, cette assemblée de nanoparticules présente des inconvénients, elle n'est notamment pas idéale pour le transport des charges photogénérées.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) dans le cadre du projet ANR ASYSCOL (approche systémique de cellules solaires à colorant à base de ZnO). Ce projet a pour objectif d'améliorer le fonctionnement des composants de la cellule. Dans ce cadre, la tâche qui incombe au LMGP est l'étude du semi-conducteur nanostructuré qui compose la photoanode ainsi que du contact électrique transparent de la face avant des cellules. Plus précisément, le présent travail est dédié au remplacement de l'oxyde semi-conducteur nanostructuré sous forme de particules par des nanofils ou des structures composites combinant nanofils et nanoparticules. Les nanofils présentent des propriétés de transports supérieures à celles des nanoparticules, mais une surface spécifique moindre. Les structures composites offrent un compromis intéressant entre transport et surface développée. De plus, la morphologie du semi-conducteur peut être ajustée en fonction des autres composants de la cellule solaire afin d'optimiser ses performances.

La démarche adoptée a été le remplacement du dioxyde de titane, qui est utilisé comme semi-conducteur nanostructuré dans les cellules solaires à colorant, par de l'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier possède une structure de bandes semblable à celle du dioxyde de titane, mais présente également l'avantage de croître aisément sous forme de nanofils. Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur a permis la synthèse de nanofils d'oxyde de zinc et le contrôle de leur morphologie. L'élaboration est réalisée par une approche auto induite, c'est-à-dire que la nucléation des nanofils s'effectue d'elle-même, sans avoir recours à un catalyseur ou à un germe préexistant. Cette technique de croissance nécessite un contrôle de la morphologie et de la chimie de surface du substrat. C'est pourquoi une partie préliminaire de ce travail est consacrée au substrat lui-même, à travers l'élaboration et l'étude du dioxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), qui a été utilisé comme matériau transparent et conducteur électrique. En outre, les différentes nanostructures de ZnO ont été intégrées

dans des cellules solaires à colorant dans le but d'évaluer leurs performances photovoltaïques.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres qui sont organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre est une étude bibliographique composée de trois volets. Le premier volet présente les cellules solaires à colorant en se focalisant sur le transport électronique au sein du matériau semi-conducteur et sur les recombinaisons aux interfaces. Le second volet traite des différentes nanostructures employées pour la réalisation de cellules et tout particulièrement des nanofils, qui sont au cœur de cette étude. De plus, les propriétés du ZnO ainsi que son élaboration sous forme de nanostructures sont abordées. Le dernier volet introduit les matériaux transparents conducteurs. L'accent est mis sur le $\text{SnO}_2\text{:F}$ qui est utilisé à la fois comme substrat pour la croissance des nanostructures de ZnO, mais sert également de contact électrique en face avant des cellules solaires.

Le manuscrit se poursuit par un chapitre dédié aux techniques expérimentales utilisées. Celui-ci débute par une présentation des méthodes de dépôts chimiques qui ont permis d'élaborer les couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ et les nanostructures de ZnO. Puis la réalisation des cellules solaires à colorant est abordée. Ce chapitre se termine par la présentation des techniques de caractérisations des matériaux et des cellules solaires à colorant.

Le troisième chapitre est une synthèse des résultats obtenus lors de l'étude du $\text{SnO}_2\text{:F}$. L'influence des conditions de dépôts est analysée afin d'obtenir les propriétés électriques et structurales requises. Ensuite, les mécanismes de croissance sont étudiés afin de comprendre l'évolution de la morphologie du film polycristallin. En outre, un compromis optimal entre transparence et conductance électrique est déterminé, afin d'obtenir un matériau adapté à la réalisation de cellules solaires à colorant. Enfin, les phénomènes de transports électroniques sont abordés en détails, en s'appuyant notamment sur la mesure par effet Hall et par méthode optique de la mobilité des porteurs de charges.

Les nanostructures de ZnO obtenues sont présentées dans un quatrième chapitre. Celui-ci est majoritairement consacré à la croissance de nanofils par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur. Le contrôle de la morphologie des nanofils, puis les mécanismes de nucléation, et enfin la préparation de surface du substrat sont abordés. En outre, le chapitre présente brièvement les structures obtenues par dépôt chimique en solution. Enfin les structures composites nanofils / nanoparticules sont caractérisées.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est dédié à l'étude des cellules solaires à colorant réalisées à partir des nanostructures présentées lors du chapitre précédent. Une première partie traite des cellules solaires réalisées à partir de nanofils ou nanoparticules uniquement. La seconde partie présente les résultats obtenus avec les structures composites. Ces cellules solaires à colorant ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance et leurs performances photovoltaïques sont décrites et discutées.

CHAPITRE I

Cellules solaires à colorant et intégration d'oxydes métalliques comme transporteurs d'électrons

Sommaire

I.1	Les cellules solaires à colorant	8
I.1.1	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant . . .	8
I.1.2	Séparation des charges à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte	14
I.1.3	Transport et recombinaison des charges	16
I.1.4	Voies d'amélioration des cellules solaires à colorant	21
I.1.5	Conclusion	23
I.2	Photoanode nanostructurée et oxyde de zinc	24
I.2.1	Influence de la morphologie de la photoanode	24
I.2.2	Propriétés physico-chimiques du ZnO	29
I.2.3	Intégration du ZnO dans les cellules solaires à colorant	31
I.2.4	Méthodes d'élaboration de nanostructures de ZnO	33
I.3	Oxydes transparents conducteurs : cas de l'oxyde d'étain . .	37
I.3.1	Les oxydes transparents conducteurs	37
I.3.2	L'oxyde d'étain comme TCO	41
I.4	Conclusion	44

Ce premier chapitre est une introduction bibliographique présentant le contexte des travaux réalisés. Une première partie est dédiée aux cellules solaires à colorant. Celle-ci présente la structure de la cellule, son fonctionnement ainsi que les différents mécanismes de transferts, de transports ou de recombinaisons des charges qui se produisent lorsque la cellule solaire est éclairée. Ensuite, deux matériaux qui rentrent dans la composition d'une cellule solaire à colorant vont être plus particulièrement abordés : la photoanode nanostructurée et le contact électrique transparent situé en face avant, qui font l'objet du présent travail. La seconde partie détaille dans un premier temps l'influence des photoanodes nanostructurées, notamment celles réalisées en oxyde de zinc. Puis, les propriétés de cet oxyde, son intégration dans une cellule à colorant et les méthodes d'élaboration de ce matériau sous forme nanostructurée sont présentées. Enfin, une troisième partie traite des oxydes transparents conducteurs et principalement de l'oxyde d'étain.

I.1 Les cellules solaires à colorant

Les premières études d'oxyde semi-conducteur à grand gap recouvert de colorant comme photoélectrode furent réalisées sur des surfaces planes [Gerischer 1968]. Cependant, cette géométrie ne permettait pas de développer une surface suffisante pour adsorber la quantité de colorant nécessaire à l'absorption efficace du rayonnement solaire. Afin de pallier à cette insuffisance, des photoélectrodes de surface développée plus importante ont été utilisées [Desilvestro 1985].

Une avancée majeure fut réalisée en 1991 par l'emploi d'une photoélectrode nanostructurée développant une surface de l'ordre de 1000 fois la surface d'une électrode plane et d'un colorant relativement bien adapté à l'absorption du rayonnement solaire, permettant ainsi aux cellules solaires à colorant d'atteindre un rendement de conversion de 7% [O'Regan 1991]. La cellule était alors constituée de nanoparticules de TiO_2 recouvertes d'un complexe organométallique de ruthénium, le tout en contact avec un électrolyte à base d'iode. L'optimisation de ces composants permit d'atteindre peu de temps après un rendement de 10% [Nazeeruddin 1993]. Par la suite, cette valeur stagna à 11% [Nazeeruddin 2005], malgré de nombreuses recherches.

Récemment, le remplacement du complexe de ruthénium par un colorant de la famille des porphyrines combiné à un électrolyte à base de cobalt a permis d'obtenir un rendement supérieur à 12% [Yella 2011].

Comme les performances de la combinaison TiO_2 , complexe de ruthénium et iode, ont été inégales durant de nombreuses années, cette structure a été intensément étudiée et servira de référence pour introduire le mécanisme de fonctionnement des cellules solaires à colorant qui va être présenté.

I.1.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant

I.1.1.a Structure de la cellule

Les cellules solaires à colorant sont constituées d'une photoanode et d'une cathode placées en vis-à-vis, emprisonnant un électrolyte tel que le montre la Figure I.1. La photoanode est la partie active de la cellule et constitue la face avant de celle-ci. Elle est généralement réalisée sur un substrat de verre recouvert d'une couche d'un matériau transparent et conducteur, tel que de l'oxyde stannique dopé au fluor $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ (souvent noté FTO, de l'anglais fluorine doped tin oxide). Ces matériaux servent respectivement de support et de contact électrique.

Un oxyde semi-conducteur est déposé à la surface du $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. Il doit offrir une surface développée importante sur laquelle sera adsorbé un colorant, c'est la raison pour laquelle il est nanostructuré. En outre, il doit assurer le transport des électrons photogénérés depuis le colorant jusqu'à la borne négative de la cellule : le $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. Afin d'assurer une absorption maximale du rayonnement par le colorant, il faut veiller à ce que l'oxyde semi-conducteur nanostructuré soit transparent dans le domaine du visible, c'est pourquoi des semi-conducteurs à large bande interdite tels que le TiO_2 sont employés. La couche poreuse, d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, est composée de nanoparticules de TiO_2 de structure anatase ayant un diamètre d'une dizaine ou vingtaine de nanomètres. Une manière simple de mettre en forme un tel matériau est de déposer les nanoparticules sur le substrat à partir d'une solution ou d'une pâte, puis d'effectuer un frittage [Ito 2008] ou une compression [Boschloo 2002], afin d'assurer la cohésion de la couche et une connexion électrique entre particules.

Une couche de colorant recouvre la surface du semi-conducteur. Les molécules de colorant comportent des groupements d'ancrage qui permettent leur chimisorption à la surface de l'oxyde semi-conducteur. Plusieurs types de groupements chimiques peuvent être utilisés à cette fin [Gillaizeau-Gauthier 2001], cependant les groupements carboxyles sont les plus couramment employés. Le colorant joue le rôle d'absorbeur et assure la photogénération des porteurs de charge.

La structure est complétée par un composant qui permet de transporter les lacunes photogénérées par le colorant jusqu'à la borne positive de la cellule (cathode). Le composant le plus performant est un électrolyte contenant le couple redox triiodure/iodure (I_3^-/I^-) placé dans un solvant peu visqueux tel que l'acétonitrile. L'espèce réductrice du couple est oxydée par le colorant, tandis que l'espèce oxydée est réduite à la cathode.

La cathode est constituée de platine qui permet une réduction efficace de l'ion triiodure par chimisorption dissociative.

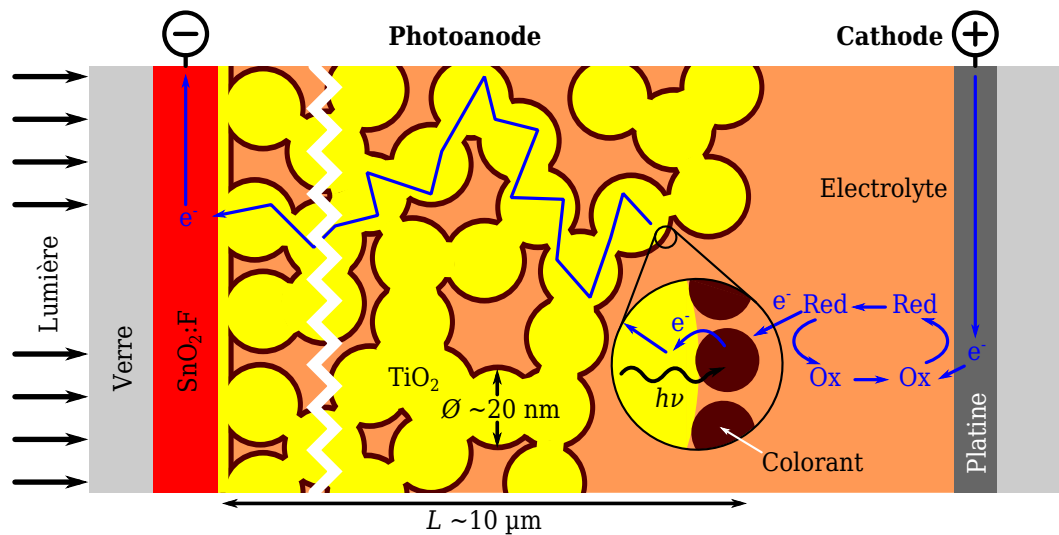


Figure I.1 – Structure d'une cellule solaire à colorant formée d'une photoanode et d'une cathode

I.1.1.b Séparation cinétique des charges

Les cellules solaires à colorant se caractérisent par un mécanisme de séparation des charges photogénérées radicalement différent de celui qui a lieu dans les cellules à jonction p-n. Afin de comprendre ce mécanisme de conversion photovoltaïque, il convient de considérer les différents transferts électroniques qui peuvent se produire entre les niveaux d'énergies des matériaux constituant la partie active de la cellule, c'est-à-dire, l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte.

La Figure I.2 montre l'agencement des niveaux d'énergie caractéristiques de l'interface. L'oxyde semi-conducteur nanostructuré présente une bande interdite dont les limites de basse et haute énergie sont respectivement le haut de la bande de valence (d'énergie E_{BV}) et le bas de la bande de conduction (d'énergie E_{BC}). La molécule de colorant est également un système à plusieurs niveaux. L'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par un électron est appelée HOMO (de l'anglais highest occupied molecular orbital), tandis que LUMO désigne l'orbitale vacante de plus basse énergie (lowest unoccupied molecular orbital). Dans l'électrolyte, l'énergie des électrons est l'énergie d'oxydoréduction du couple redox.

Les positions respectives de ces niveaux doivent être telles que :

- L'énergie de la LUMO soit supérieure à celle de E_{BC} .
- L'énergie de la HOMO soit inférieure à l'énergie d'oxydoréduction de l'électrolyte
- E_{BC} soit supérieure à celle du couple redox.

La Figure I.2 présente également les transitions électroniques entre chaque niveau ainsi que leurs temps caractéristiques pour une cellule en fonctionnement.

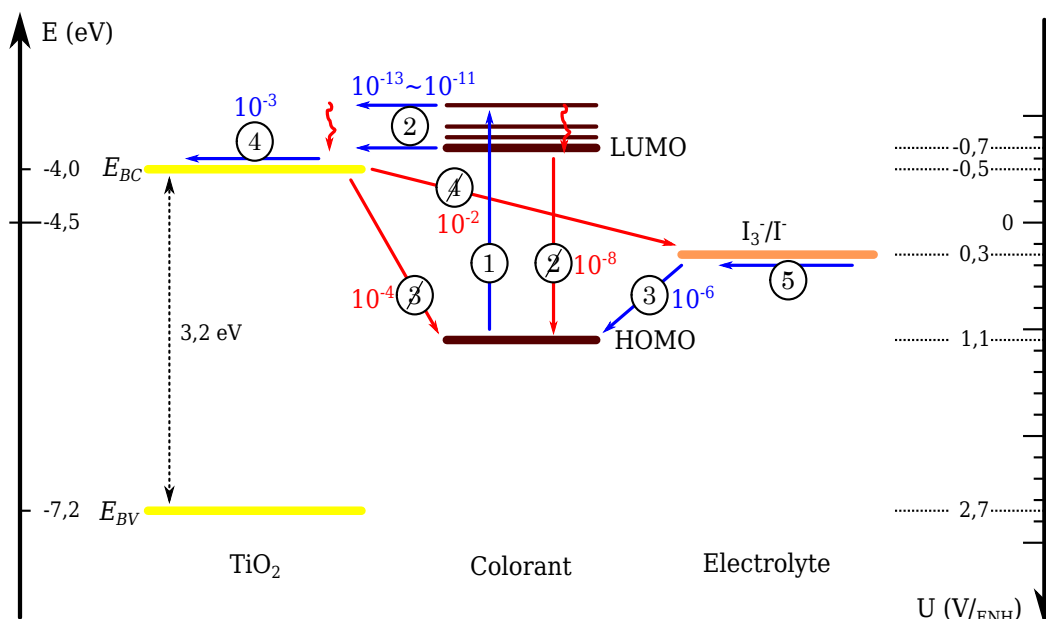


Figure I.2 – Principaux niveaux d'énergie d'une cellule solaire à colorant et transferts électroniques se produisant lors de son fonctionnement. Le temps caractéristique de chaque transfert est indiqué en seconde pour une cellule à l'état de l'art (adaptée de [Hagfeldt 2010]).

Les transferts nécessaires à la conversion photovoltaïque sont représentés par une flèche rectiligne bleue tandis que les processus de recombinaison sont indiqués en rouge. La thermalisation des électrons est représentée par une flèche ondulée.

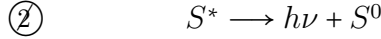
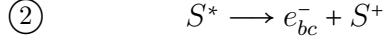
La figure comporte deux échelles : E l'énergie d'un électron repérée par rapport au niveau du vide, qui est couramment utilisée en physique du solide, et U leur potentiel, qui est utilisé dans le domaine de l'électrochimie. Le passage d'une échelle à l'autre se fait simplement en multipliant par $-e$ la charge d'un électron : $E = -eU$. Le potentiel est mesuré par rapport à une référence, ce qui ajoute une constante lors du passage d'une échelle à l'autre. Pour un potentiel $U_{/ENH}$ mesuré par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH), la conversion peut s'effectuer à l'aide de la formule suivante [Memming 1984] :

$$E = -4,5\text{ eV} - eU_{/ENH}.$$

Lors de l'éclairement de la cellule, un photon d'énergie $h\nu$ (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique) est absorbé par le colorant, provoquant la transition d'un électron de la HOMO vers la LUMO ①. La molécule de colorant passe alors de son état fondamental S^0 vers un état excité noté S^* :

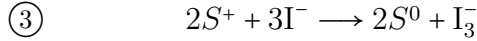


L'électron est ensuite soit transféré dans la BC de l'oxyde semi-conducteur ② soit le colorant se désexcite de manière radiative ② :

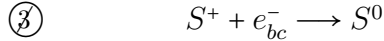


La réaction ② est appelée injection. Elle se produit avec un temps caractéristique de 100 fs à 10 ps. Ce temps est extrêmement court comparé à celui de la réaction ② qui vaut 10 ns. De cette façon, plus de 99 % des électrons photogénérés sont injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur nanostructuré dans les conditions optimales.

Le colorant S^+ peut « récupérer » un électron par réaction avec le réducteur de l'électrolyte via le processus ③. Cette réaction est nommée régénération et dans le cas du couple I_3^-/I^- , elle s'écrit globalement :

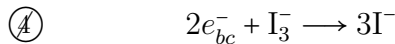


Le colorant S^+ peut également récupérer un électron depuis la bande de conduction du semi-conducteur par la réaction ③ :



La cinétique est largement favorable à la réaction ③ qui est deux ordres de grandeur plus rapide que la réaction ③. Ceci assure une régénération efficace du colorant par l'électrolyte.

La dernière étape de la conversion photovoltaïque est le processus ④ qui correspond au transport des électrons au sein de la nanostructure poreuse de TiO_2 depuis leurs lieux d'injection jusqu'à la borne négative de la cellule. Lors de cette étape, les électrons de la bande de conduction peuvent se recombiner en réduisant l'espèce oxydante de l'électrolyte ④. Cette réaction peut s'écrire globalement :



La cinétique est plus critique dans ce cas, puisque typiquement l'écart entre les temps caractéristiques est seulement d'un ordre de grandeur. Cependant, pour des cellules à l'état de l'art, la majorité des électrons peuvent être collectés et atteindre la borne négative.

L'étape de transport des charges au sein de l'électrolyte ⑤ doit également être prise en compte. En régime stationnaire, les cinétiques des processus ④ et ⑤ sont égales. Dans le cas d'un électrolyte liquide de composition adéquate, le transport des électrons au sein de l'oxyde semi-conducteur nanostructuré est limitant et le processus ⑤ n'est pas considéré (confère Section I.1.3.e page 18).

L'analyse des différents transferts d'électrons à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte montre que la séparation des charges photogénérées est due à une cinétique favorable aux transferts électroniques qui permettent la conversion. La réaction globale peut être vue comme un transfert d'électrons de l'électrolyte vers la BC du semi-conducteur via l'absorption d'un photon par la molécule de colorant (①+②+③).

Le transport des charges du semi-conducteur vers l'électrolyte via les contacts et le circuit externe (non représenté sur la Figure I.2) permet de générer un courant électrique.

I.1.1.c Génération d'une tension photoinduite

La conversion photovoltaïque ne se limite pas à la séparation des charges photogénérées, il faut aussi pouvoir extraire de l'énergie à partir de ces charges. Il est donc nécessaire que la cellule génère une tension à ses bornes. Afin de connaître l'énergie utile que l'on peut obtenir des électrons de la bande de conduction, il faut considérer leur énergie libre, c'est-à-dire leur niveau de Fermi $E_{F,sc}$, et la comparer à celle des électrons dans l'électrolyte, qui correspond à l'énergie d'oxydoréduction du couple redox $E_{F,redox}$.

Avant l'insertion de l'électrolyte dans les pores du semi-conducteur nanostructuré, ces deux énergies sont différentes (Figure I.3a). Lors de l'insertion de l'électrolyte dans les pores de la nanostructure, un transfert électronique se produit du semi-conducteur vers l'électrolyte afin d'égaliser ces deux niveaux d'énergie (Figure I.3b). La nanostructuration entraîne la déplétion complète du semi-conducteur car la taille des nanoparticules de TiO_2 est inférieure à la longueur de Debye (ce point est détaillé page 16). De plus, la concentration d'électrons libres dans le semi-conducteur est très faible devant la concentration de l'électrolyte en espèces redox. Du fait de cette grande différence, le niveau de $E_{F,redox}$ varie très peu lorsque des électrons sont transférés entre l'électrolyte et le semi-conducteur. Par conséquent, $E_{F,redox}$ peut être considéré comme constante. En outre, la grande conductivité de l'électrolyte assure une valeur quasi constante de $E_{F,redox}$, même lors du passage d'un courant.

Lors de l'éclairement, si la cellule est en circuit ouvert (Figure I.3c), les électrons injectés par le colorant vont s'accumuler dans la bande de conduction du semi-conducteur nanostructuré, augmentant $E_{F,sc}$. La différence d'énergie entre $E_{F,sc}$ et $E_{F,redox}$ est à l'origine de l'apparition d'une tension aux bornes de la cellule, appelée tension de circuit ouvert $V_{oc} = (E_{F,sc} - E_{F,redox})/e$ avec e la charge élémentaire.

Si la cellule est en court-circuit (Figure I.3d), les bornes négatives et positives sont au même potentiel. Les électrons dans la bande de conduction vont se déplacer sous l'effet d'un gradient de $E_{F,sc}$ au sein de la couche nanostructurée, donnant lieu à l'apparition d'un courant dont la densité est J_{sc} .

Si la cellule est connectée à une charge (Figure I.3e), la tension obtenue est fonction de la valeur de $E_{F,sc}$ au niveau du contact entre le semi-conducteur nanostructuré et le $\text{SnO}_2\text{:F}$. Le gradient de $E_{F,sc}$ permet de produire un courant. La variation de la résistance du circuit externe entraîne des modifications de la tension et de la densité de courant délivrées par la cellule. La courbe $J(V)$ ainsi obtenue est illustrée sur la Figure I.3f.

Afin d'obtenir le maximum d'énergie des charges photogénérées et maximiser la V_{oc} , il faut décaler $E_{F,sc}$ (et donc E_{BC}) vers les énergies positives proches de la LUMO et $E_{F,redox}$ vers les énergies négatives proches de la HOMO. Cependant, ceci diminue la cinétique d'injection ou de régénération compromettant la séparation des charges à l'interface. D'où la nécessité d'établir un compromis entre séparation efficace des charges et énergie récupérée par charge séparée. La cellule idéale doit donc présenter une cinétique d'injection ② et de régénération ③ compétitive vis-à-vis des réactions ② et ③ respectivement, tout en minimisant les pertes d'énergies associées à ces réactions.

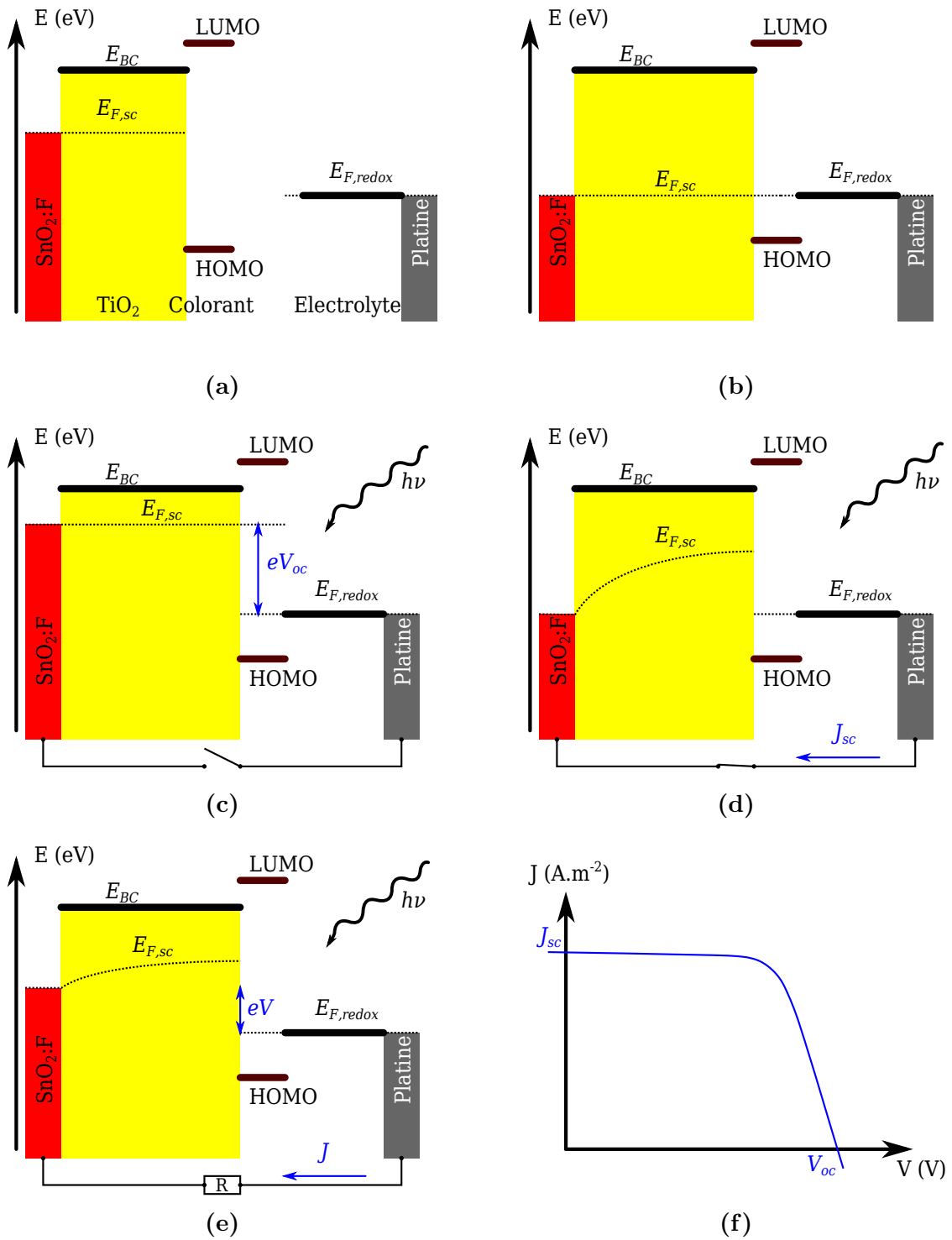


Figure I.3 – Représentation des niveaux énergétiques avant (a) et après (b) le contact entre le semi-conducteur nanostructuré et l'électrolyte dans l'obscurité.

Cellule sous éclairage en situation de circuit ouvert (c) et de court-circuit (d). Cellule en fonctionnement connectée à une charge (e). Les résistances de l'électrolyte et des contacts ont été négligées. La courbure des bandes a également été négligée, car le TiO_2 ne présente pas de champ électrique interne significatif (confère Section I.1.3.d page 17). Courbe schématique de la densité de courant délivrée par une cellule en fonction de la tension à ses bornes (f).

I.1.2 Séparation des charges à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte

Les molécules de colorant adsorbées à la surface de l'oxyde semi-conducteur nanostructuré constituent la partie active de la cellule, qui permet l'absorption des photons et la photogénération des charges. Ensuite, la séparation des charges a lieu à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte, il est donc nécessaire d'étudier les réactions qui se produisent entre le colorant et le semi-conducteur ou l'électrolyte. D'une part, l'injection désigne le transfert d'un électron du colorant vers le semi-conducteur nanostructuré. D'autre part, la régénération consiste à la « récupération » d'un électron de l'électrolyte par le colorant. Cette réaction peut être vue comme le transfert d'une lacune du colorant vers l'électrolyte.

I.1.2.a Injection

L'injection d'un électron depuis la LUMO du colorant vers la bande de conduction du semi-conducteur est l'une des deux étapes qui permettent la séparation des charges au niveau de l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte.

Le taux d'injection k_{inj} peut être évalué à l'aide de la règle d'or de Fermi [Arakawa 2003] :

$$k_{inj} = \frac{4\pi}{h} |C_e|^2 \rho_{cb}(E) \quad (\text{I.1})$$

C_e étant le couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur, et ρ_{cb} la densité d'états (supposés vacants) de la bande de conduction du semi-conducteur. C_e dépend du recouvrement entre la fonction d'onde de l'état excité d'énergie E de la molécule de colorant S^* et la fonction d'onde de la bande de conduction du semi-conducteur. Il est donc impératif que le module carré de la fonction d'onde de l'état excité S^* soit maximal à proximité de la surface de l'oxyde semi-conducteur nanostructuré. Ceci explique pourquoi l'accumulation de plusieurs couches moléculaires de colorant à la surface de l'oxyde ne permet pas une injection efficace des charges. En outre, l'énergie de la LUMO doit être suffisamment supérieure à celle de E_{BC} de manière à ce que la densité d'états de la bande de conduction $\rho_{cb}(E)$ soit importante. Ceci afin d'obtenir une cinétique d'injection ② supérieure à celle de la recombinaison spontanée ②.

Le colorant (cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)), également nommé N719, est un complexe de ruthénium. Il se chimisorbe à la surface de l'oxyde semi-conducteur via les groupements carboxyles, qui terminent les ligands bipyridine, comme schématisé sur la Figure I.4a. Lors de l'absorption d'un photon, un électron est transféré du métal (Ru) vers les ligands de bipyridines. La proximité de ces derniers avec le semi-conducteur favorise l'injection. Le transfert de charge intramoléculaire peut être illustré par la représentation de l'orbitale moléculaire correspondant à la HOMO, qui est située au niveau de l'atome de ruthénium et des groupements thiocyanates (SCN), et celle correspondant à la LUMO, qui est située au niveau des groupements bipyridines (Figure I.4b).

Le transfert intramoléculaire de l'électron à proximité de l'oxyde semi-conducteur est également observé dans les colorants organiques. Généralement, ils sont composés d'un donneur et d'un accepteur conjugués (Figure I.4c). Le groupe d'encrage est situé au niveau de l'accepteur. Lors de l'absorption du photon, l'électron transféré du donneur vers l'accepteur se situe à proximité du semi-conducteur nanostructuré, ce qui favorise son injection [Hwang 2007] (Figure I.4d).

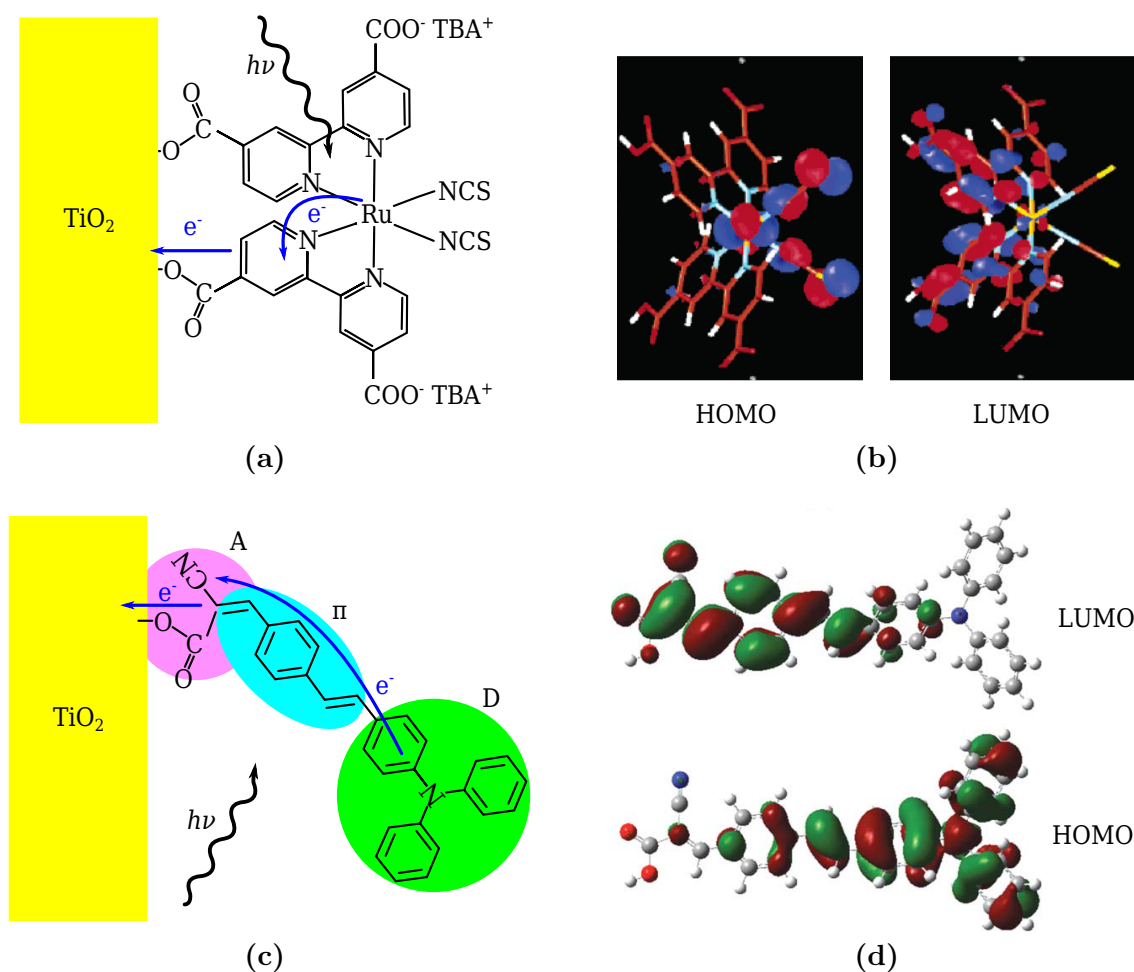


Figure I.4 – (a) Molécule de N719 chimisorbée à la surface du TiO_2 et illustration du transfert électronique lors de l'excitation du colorant. (b) Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO du N719 à l'aide de surfaces d'isodensité électronique [Nazeeruddin 2005]. (c) Molécule de colorant organique TA-St-CA formée par un donneur d'électron D et un accepteur A reliés à l'aide d'un pont conjugué π permettant le transfert de charge lors de l'absorption d'un photon. (d) Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO du colorant TA-St-CA [Hwang 2007]

I.1.2.b Régénération

La régénération est la seconde étape qui permet la séparation des charges au niveau de l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte. La force motrice de la réaction de régénération ③ est la différence de potentiel d'oxydoréduction entre les couples S^+ / S^0 et $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ (ou la différence d'énergie entre HOMO et $E_{F,redox}$). Pour les complexes de ruthénium ou d'osmium et $\text{I}_3^- / \text{I}^-$, une différence d'au moins 0,6 V semble être nécessaire pour obtenir une cinétique de régénération compétitive avec la réaction ② [Listorti 2011]. Cette spécificité est due à l'intervention du couple $\text{I}_2^- / \text{I}^-$ lors de réactions intermédiaires [Clifford 2007], dont le potentiel est plus élevé que celui de $\text{I}_3^- / \text{I}^-$. Ceci est une source importante de perte d'énergie lors de la conversion photovoltaïque. En effet, les photons absorbés ayant une énergie d'au moins 1,7 eV, la perte de 0,6 eV lors de la régénération est donc conséquente.

I.1.3 Transport et recombinaison des charges

La cellule idéale évoquée précédemment doit de plus, une fois les charges séparées, permettre d'acheminer les porteurs jusqu'aux bornes (processus ④ et ⑤) en minimisant les pertes par recombinaisons (réaction ④) ainsi que les pertes d'énergies associées au transport (résistances).

I.1.3.a Détermination du type de transport des charges

Le déplacement des électrons dans un semi-conducteur s'effectue sous l'effet d'un gradient du potentiel électrochimique qui correspond à l'énergie de Fermi $E_{F,sc}$:

$$E_{F,sc} = E_{F,sc}^0 + k_B T \ln \frac{n_c}{n_c^0} - e\phi \quad (I.2)$$

avec k_B la constante de Boltzmann ; T la température ; ϕ le potentiel électrique interne du semi-conducteur ; n_c la concentration d'électrons dans la bande de conduction, et n_c^0 une concentration de référence d'électrons dans la bande de conduction pour laquelle d'une part, $E_{F,sc}(n_c^0) = E_{F,sc}^0$ et d'autre part $\phi = 0$.

Le flux d'électrons J_n résultant peut être séparé en deux contributions en notant μ la mobilité et D_n le coefficient de diffusion des électrons.

$$J_n = n_c \mu \frac{\vec{\nabla} E_{F,sc}}{-e} = -D_n \vec{\nabla} n_c + n_c \mu \vec{\nabla} \phi \quad (I.3)$$

La première est la diffusion qui produit un courant sous l'effet d'un gradient de concentration. La seconde est la migration qui correspond au déplacement des charges sous l'effet d'un gradient du potentiel électrique. Afin d'étudier le transport dans la cellule, il est utile de déterminer la part de chaque contribution au courant total, ce qui revient à évaluer l'intensité et la localisation des champs électriques dans la cellule.

I.1.3.b Champ électrique dans le semi-conducteur nanostructuré

La présence d'un champ électrique dans un semi-conducteur a pour effet de modifier localement l'énergie du vide, et donc celle de E_{BC} et E_{BV} . Afin d'estimer ces courbures des bandes, on peut calculer le potentiel électrique ϕ dans une particule de TiO_2 à l'aide de l'équation de Poisson-Boltzmann. La différence de potentiel entre le centre et la surface d'une particule sphérique $\Delta\phi$ est calculée à l'aide de l'équation [Bisquert 1999] :

$$\Delta\phi = \frac{k_B T}{6e} \left(\frac{R}{L_D} \right)^2 \quad (I.4)$$

où R le rayon de la particule et L_D la longueur de Debye. Cette dernière est la distance caractéristique nécessaire à l'écrantage d'un champ électrostatique. Lorsque $R < L_D$, la particule est trop petite pour former une zone de charge d'espace et elle est déplétée. Par ailleurs, $L_D = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T / e^2 N_d}$, avec ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique relative du semi-conducteur (valeur moyenne pour l'anatase 42, voir Tableau I.6 page 31) et N_d la densité de donneurs. L'anatase utilisée pour la réalisation de cellules solaires n'est pas intentionnellement dopée, mais présente tout de même une conductivité de type n. La densité de donneurs peut être prise telle que $N_d \simeq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [Bisquert 1999]. Dans ce cas, $L_D = 25 \text{ nm}$ et $\Delta\phi = 0,7 \text{ mV}$ pour $R = 10 \text{ nm}$.

En conclusion, le potentiel électrique est quasi uniforme à l'intérieur d'une particule et sa valeur est déterminée par le potentiel de surface de celle-ci.

I.1.3.c Champ électrique dans l'électrolyte

La conductivité importante de l'électrolyte limite la différence de potentiel électrique au sein de cette phase, comme l'ont montré plusieurs modélisations [Papageorgiou 1996] [Ferber 2001]. Ainsi, le champ électrique au sein de l'électrolyte est négligeable.

En outre, l'absence d'un champ électrique significatif entre la surface et le centre d'une nanoparticule impose un écrantage de l'interaction coulombienne entre l'électron injecté et la lacune transférée à l'électrolyte, sans lequel, les charges pourraient se recombiner via le processus ④. Le fait que l'électrolyte contienne une forte concentration d'ions et puisse entourer le semi-conducteur permet d'écranter efficacement le champ coulombien entre les différentes charges photogénérées [Zaban 1997] [Cahen 2000] [Gregg 2003]. Il n'y a donc pas de champ coulombien dans la structure nanoporeuse, que ce soit dans le semi-conducteur nanostructuré ou bien dans l'électrolyte.

I.1.3.d Champ électrique à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte

Les variations de potentiel électrique dans une cellule solaire à colorant ont lieu essentiellement à l'interface semi-conducteur / électrolyte. Celles-ci sont décrites par un modèle de double couche. Une couche compacte d'ions se forme à l'interface et produit une variation linéaire du potentiel. Au-delà de cette couche, le potentiel varie de manière exponentielle dans une région appelée couche diffuse, qui est extrêmement fine dans le cas d'un électrolyte liquide concentré.

Par conséquent, le potentiel de l'électrolyte peut être considéré comme fixé et uniforme, excepté à l'interface avec le semi-conducteur. La variation du potentiel à cette interface détermine le potentiel de surface du semi-conducteur. Enfin, ce potentiel de surface détermine le potentiel de la nanoparticule.

Ainsi, le potentiel électrique varie essentiellement dans la couche compacte à l'interface semi-conducteur / électrolyte et a pour effet de modifier le potentiel du semi-conducteur par rapport à celui de l'électrolyte. Ceci a été vérifié en modifiant la composition de l'électrolyte, notamment, les cations comme le Li^+ peuvent s'adsorber à la surface (laissée vacante par le colorant) du TiO_2 ou s'y insérer. Ceci a pour conséquence de décaler positivement le potentiel de l'oxyde et donc de diminuer les énergies de E_{BC} et E_{BV} , améliorant ainsi la cinétique d'injection au détriment de la V_{oc} [Watson 2004].

L'accumulation des charges de part et d'autre de l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte tend également à modifier la variation de potentiel à cette même interface. Plus particulièrement, lors du fonctionnement de la cellule, l'accumulation d'électrons dans le semi-conducteur tend à décaler négativement son potentiel électrique et donc à augmenter la V_{oc} . Cet effet a néanmoins une contribution modeste (moins de 50 mV) en condition standard d'éclairement [Schlichthorl 1997], car l'apparition d'une tension aux bornes de la cellule est principalement due au rapprochement de $E_{F,sc}$ vers E_{BC} lors de l'accumulation des électrons injectés dans la bande de conduction. En revanche, cette observation montre que le potentiel électrique du semi-conducteur dépend de la concentration locale d'électrons injectés.

Un gradient de concentration d'électrons dans le semi-conducteur suivant l'épaisseur de la couche peut se former lors de la collecte des charges au niveau du $\text{SnO}_2\text{:F}$ ou lorsque l'absorption de la lumière est non uniforme dans la photoanode (loi de Beer). Dans ce cas, le potentiel électrique n'est pas uniforme dans l'épaisseur de la couche semi-conductrice, puisque celui-ci dépend de la concentration d'électrons. Un courant de migration créé par le gradient du potentiel électrique vient s'ajouter au courant de diffusion créé par

le gradient de concentration d'électrons (Equation I.3). Les zones de forte concentration d'électrons sont celles qui ont le potentiel le moins élevé. Comme les électrons remontent les potentiels, le courant de migration tend à éloigner les électrons des zones de forte concentration. Le courant de diffusion déplace les électrons des zones de forte densité vers celles de densité moindre. Ces deux courants déplacent donc les charges dans la même direction. Comme cette migration est due à un gradient de concentration des charges, le courant qu'elle produit peut être exprimé sous la forme d'un courant de diffusion. Cependant, le courant additionnel généré par ce champ électrique reste faible comparé au courant total, puisque sa contribution a été estimée à 14 % [Vanmaekelbergh 1999].

Enfin, il faut noter qu'un champ électrique important est présent à l'interface avec le $\text{SnO}_2\text{:F}$. Celui-ci permet la continuité du niveau de Fermi à l'interface $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2\text{:F}$. Son extension dans la couche nanostructurée est limitée à environ 30 nm [Bisquert 1999], de plus il ne joue pas de rôle dans le mécanisme de conversion photovoltaïque de la cellule solaire [Pichot 2000].

On peut donc conclure que pour les cellules solaires à colorant utilisant un électrolyte liquide de concentration adaptée, la nanostructure d'oxyde semi-conducteur ainsi que l'électrolyte ne présentent pas de champ électrique à longue portée capable de transporter les charges photogénérées vers les bornes de la cellule. Ceci est valable pour des intensités d'éclairement standard ou inférieures. Dans ces conditions, la diffusion est le mécanisme de transport prépondérant. Les champs électriques présents dans la cellule sont principalement situés à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte. Ils sont fortement dépendants de la composition de l'électrolyte, permettant ainsi d'ajuster E_{BC} et E_{BV} par rapport à $E_{F,redox}$. L'absence de champ électrique se caractérise par le fait que les bandes d'énergie ne sont pas courbées, comme représenté sur la Figure I.3 page 13.

I.1.3.e Diffusion des charges dans la nanostructure

Il a été montré précédemment que le transport des charges dans le semi-conducteur et dans l'électrolyte a lieu principalement par diffusion. Comme la charge des électrons dans le semi-conducteur est compensée par celle des ions de l'électrolyte, il a été proposé que la diffusion soit ambipolaire [Kopidakis 2000], c'est-à-dire que la diffusion des électrons influence celle des ions et vice versa. Ce mécanisme a été vérifié expérimentalement [Nakade 2001] [Kambe 2002]. La concentration des ions dans l'électrolyte étant bien supérieure à celle des électrons, le coefficient de diffusion effectif est dans une bonne approximation celui des électrons. C'est pourquoi la plupart des modèles de transport des charges au sein des cellules solaires à colorant se concentrent sur la diffusion des électrons dans le semi-conducteur.

Une des caractéristiques remarquables des photoanodes nanostructurées est que la dynamique du transport électronique est fortement influencée par l'intensité de l'éclairement. En effet, le temps caractéristique de transport diminue de plus de deux ordres de grandeur lorsque l'intensité lumineuse passe de 0,01 à 30 mW.cm^{-2} [Cao 1996]. Plus particulièrement, le coefficient de diffusion des électrons D_n suit une loi de puissance avec la densité de charges photogénérées présentes dans l'oxyde semi-conducteur [Kopidakis 2003]. Cet effet a été attribué au piégeage des électrons dans des états localisés dont les niveaux d'énergies sont situés dans la bande interdite du semi-conducteur. La diffusion est alors modélisée par une marche aléatoire des électrons entre ces états localisés [Nelson 1999] [van de Lagemaat 2001]. Chaque piège a un temps d'attente qui lui est propre durant lequel l'électron reste piégé. L'augmentation de la densité d'électrons permet de « combler »

les pièges qui possèdent les temps de piégeage les plus longs. Le transport devient ainsi de plus en plus rapide.

Des mesures de photoconductivité ont montré que la mobilité des électrons est importante à l'intérieur d'une nanoparticule. Par conséquent, les pièges seraient situés aux joints de grains ou en surface [Turner 2002]. La localisation des pièges en surface est corroborée par différentes études portant sur l'influence de la taille des nanoparticules sur la diffusion des électrons [Kopidakis 2005] [Anta 2008]. Bien que l'influence des pièges soit reportée depuis les premières études du transport des électrons dans la photoanode [Schwarzburg 1991], la localisation des pièges ainsi que leur véritable nature ne sont toujours pas claires à l'heure actuelle [Hagfeldt 2010].

Le modèle le plus utilisé pour décrire le transport des charges dans le semi-conducteur nanostructuré est le modèle de pièges multiples [de Jongh 1996]. Ces pièges sont des états localisés qui sont distribués en énergie dans la bande interdite (proche de E_{BC}) et caractérisés par une densité d'états de piège. Le transport par effet tunnel d'un piège à l'autre est négligé, le transport des charges s'effectue via la bande de conduction que les électrons peuvent atteindre par activation thermique [Bisquert 2004]. Cette description permet d'exprimer le coefficient de diffusion mesuré D_n par rapport au coefficient de diffusion des électrons de la bande de conduction D_0 :

$$D_n = D_0 \left(1 + \frac{\partial n_t}{\partial n_c} \right)^{-1} \quad (\text{I.5})$$

où n_t et n_c sont respectivement la densité d'électrons piégés et d'électrons dans la bande de conduction.

La loi de puissance observée expérimentalement entre D_n et la densité de charges photogénérées peut être décrite par ce modèle lorsque la densité d'états de pièges décroît exponentiellement avec l'énergie des pièges [Frank 2004]. Cependant, une telle distribution ne permet pas d'expliquer les résultats obtenus en faisant varier la température [Kopidakis 2006]. Ceci laisse penser que la distribution énergétique des pièges est plus complexe qu'une simple distribution exponentielle ou que le transport par effet tunnel joue également un rôle dans le transport des charges et dans ce cas la distribution spatiale des états de piège doit être considérée.

I.1.3.f Recombinaison des charges

La recombinaison des électrons du semi-conducteur peut se produire avec les espèces acceptrices contenues dans l'électrolyte (réaction ④) ou avec le colorant S^+ via la réaction ③. Cependant, cette dernière est peu probable lorsque la cinétique de régénération est importante, c'est-à-dire lorsque la réaction ③ est plus rapide que la réaction ③ de deux ordres de grandeur. Outre ces deux processus, la recombinaison peut s'effectuer à l'interface $\text{SnO}_2\text{:F}$ / électrolyte. Néanmoins, cette voie est éliminée par le dépôt d'une couche compacte de TiO_2 à la surface du contact transparent [Cameron 2005]. Le temps de vie des électrons τ_n réfère au temps moyen de résidence d'un électron dans le semi-conducteur, depuis son injection jusqu'à sa recombinaison.

Le couple I_3^-/I^- fait intervenir plusieurs intermédiaires susceptibles d'accepter un électron, et différentes réactions de recombinaison ont été proposées. Il apparaît que la réaction prépondérante en situation standard de fonctionnement est celle qui fait intervenir la recombinaison d'un électron avec l'espèce I_3^- [Bauer 2002]. En effet, l'augmentation de la concentration en I_3^- augmente le taux de recombinaison.

Les procédures employées afin de réduire la cinétique de recombinaison des électrons à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte peuvent être classées en deux catégories : la passivation de la surface du semi-conducteur par adsorption de molécules ou l'utilisation d'une structure semi-conductrice cœur-coquille.

- L'adsorption de molécules à la surface de l'oxyde permet une séparation physique du semi-conducteur et des accepteurs présents dans l'électrolyte. La molécule de colorant elle-même joue un rôle important dans la passivation de l'interface. Le colorant N719 permet un blocage efficace des recombinaisons [Ito 2005] [Hara 2005]. L'ajout d'additifs dans l'électrolyte est également couramment utilisé afin de passiver l'interface, la 4-tert-butylpyridine (TBP) étant le plus largement employé. L'effet bénéfique de cet additif sur la V_{oc} fut dans un premier temps attribué à une réduction de la cinétique de recombinaison (réaction ④) [Huang 1997], puis à un déplacement de E_{BC} et E_{BV} vers les énergies positives (effet contraire à celui de l'ion Li^+) [Nakade 2005a]. Des analyses plus poussées montrèrent que les deux mécanismes se produisent [Boschloo 2006b] [Durr 2006]. En outre, le dépôt de polymères sur les surfaces du semi-conducteur non recouvertes de colorant permet une passivation efficace de l'interface [Gregg 2001].
- Les structures cœur-coquilles consistent à recouvrir le semi-conducteur nanostructuré avec une fine couche d'un autre oxyde semi-conducteur à large bande interdite avant l'adsorption du colorant. Lorsque l'énergie E_{BC} du semi-conducteur externe est supérieure à celle du semi-conducteur interne, les électrons injectés sont confinés dans le cœur de la structure, ce qui assure une séparation physique entre ceux-ci et les accepteurs de l'électrolyte. Ceci permet d'augmenter les performances de la cellule en diminuant la cinétique de recombinaison dans le cas d'un recouvrement de TiO_2 par de l'oxyde d'aluminium par exemple [Palomares 2002].

Bien que la modification de la surface ait un impacte sur la cinétique de recombinaison, cette dernière est également influencée par phénomène de piégeage. Ceci a été montré expérimentalement par l'ajout d'impuretés dans le TiO_2 . Ceci provoque une augmentation de la densité de pièges et réduit le coefficient de diffusion des électrons. Ce procédé augmente également le temps de vie des électrons [Kopidakis 2003]. Les pièges n'agissent pas comme centre de recombinaison et l'électron doit rejoindre la bande de conduction avant de diffuser jusqu'à un centre recombinaison.

De même que pour le coefficient de diffusion, le temps de vie τ_n effectivement mesuré peut être exprimé en fonction de sa valeur dans un système sans piège τ_0 [Bisquert 2004] :

$$\tau_n = \tau_0 \left(1 + \frac{\partial n_t}{\partial n_c} \right) \quad (I.6)$$

I.1.3.g Longueur de diffusion des électrons

La longueur de diffusion des électrons dans le semi-conducteur L_d est exprimée à l'aide de la formule suivante :

$$L_d = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (I.7)$$

A l'aide des Equations I.5 et I.6, on obtient $L_d = \sqrt{D_0 \tau_0}$ donc la longueur de diffusion ne dépend pas de l'occupation des pièges. Ceci fut observé expérimentalement dans les premières mesures de la longueur de diffusion. En faisant varier l'éclairement, D_n et τ_n variaient de trois ordres de grandeur mais se compensèrent puisque la longueur de diffusion varia seulement d'un facteur 2 [Peter 1999].

La compétition entre la collecte des charges ④ et leur recombinaison ④ peut être évaluée simplement en comparant la longueur de diffusion à l'épaisseur de la couche nanostructurée L . Ceci revient à comparer le temps de vie τ_n d'un électron à son temps de transport τ_d . Ce dernier correspond au temps moyen de collection d'un électron. D_n et τ_d sont reliés par l'équation de continuité et dans la majorité des cas :

$$\tau_d = \frac{L^2}{\chi D_n} \quad (\text{I.8})$$

où L est l'épaisseur de la photoanode et χ un coefficient de proportionnalité, qui vaut 2,35 ou 2,77 suivant les cas considérés [van de Lagemaat 2001] [Nakade 2005b]. Le rendement de collecte η_{col} est alors défini par [Schlichthorl 1999] :

$$\eta_{col} = \frac{\tau_d^{-1}}{\tau_d^{-1} + \tau_n^{-1}} \underset{\tau_n \gg \tau_d}{\simeq} 1 - \left(\frac{\tau_n}{\tau_d} \right)^{-1} \quad (\text{I.9})$$

$$\underset{\tau_n \gg \tau_d}{\simeq} 1 - \frac{1}{\chi} \frac{L^2}{L_d^2} \quad (\text{I.10})$$

Typiquement, le rapport τ_n/τ_d est compris entre 10 et 100 dans les conditions optimales pour des photoanodes composées de nanoparticules de TiO_2 . Le rendement de collecte associé vaut donc 0,9–0,99. Le rapport τ_n/τ_d permet d'évaluer la compétition cinétique entre les processus ④ et ④. Une valeur élevée de ce rapport est indispensable pour le bon fonctionnement de la cellule.

I.1.4 Voies d'amélioration des cellules solaires à colorant

Bien que la structure décrite précédemment (page 8) corresponde à l'état de l'art des cellules solaires à colorant, certains de ses composants ne sont pas sans désavantages et limitent l'utilisation de ce type de cellules. Ainsi, de nombreux travaux de recherche tentent d'explorer de nouvelles voies qui pourraient, à terme, permettre d'améliorer les propriétés des cellules solaires à colorant. Dans la suite, les axes d'amélioration actuellement envisagés sont présentés composant par composant.

I.1.4.a Colorant

Les complexes de ruthénium ont une faible réponse spectrale dans les domaines du rouge et proche infrarouge, qui correspondent à une partie non négligeable du rayonnement solaire (Figure I.9, page 38). De plus, bien que son utilisation soit peu intensive dans les cellules à colorant, le ruthénium est un métal précieux et peu abondant.

L'utilisation de porphyrines comme colorant est bien adaptée car elles présentent des bandes d'absorption intenses et ont une bonne stabilité chimique, thermique et photonique [Hagfeldt 2010]. L'actuel record de rendement de conversion (12 %) avec une cellule à colorant a d'ailleurs été obtenu avec une porphyrine de zinc [Yella 2011].

L'utilisation de colorants organiques a été abondamment reportée et le meilleur rendement de conversion obtenu avec un colorant organique est de 9,8 % [Zhang 2009]. En outre, ces cellules présentent une stabilité prometteuse. Par ailleurs, les colorants organiques présentent de nombreux avantages tels que la grande diversité de molécules synthétisables, leur faible coût de revient et leurs coefficients d'absorption de la lumière qui peuvent être supérieurs à ceux des complexes de ruthénium [Hagfeldt 2010]. L'emploi d'un colorant présentant un coefficient d'extinction molaire plus élevé permet de réduire l'épaisseur L

de la couche d'oxyde semi-conducteur nanostructuré nécessaire à une absorption convenable, et ainsi d'augmenter le rendement de collecte η_{col} des électrons injectés. De plus, l'utilisation d'une couche nanostructurée plus fine facilite l'usage d'électrolyte solide.

I.1.4.b Electrolyte

Le couple I_3^-/I^- est corrosif et limite la tension délivrée par la cellule, comme exposé lors du paragraphe I.1.2.b, page 15. Cependant, son remplacement n'est pas aisé car ce couple redox présente l'avantage de réduire les recombinaisons à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte. Les couples redox à base de complexes de cobalt ont montré des performances intéressantes [Yum 2012], puisque une régénération efficace du colorant peut avoir lieu avec une différence de potentiel plus faible entre le colorant et le couple de l'électrolyte. Ainsi, l'énergie perdue lors de la régénération est moindre.

En outre, le remplacement de l'électrolyte liquide est un enjeu majeur pour la production à grande échelle, car l'acétonitrile qu'il contient est très volatile et son encapsulation pose des difficultés. L'emploi de liquides ioniques [Wachter 2008] (rendement de conversion photovoltaïque, $\eta \simeq 3\%$) ou de conducteurs de lacunes [Kruger 2002] ($\eta = 3,2\%$) [O'Regan 2004] ($\eta = 2\%$), ainsi que la gélification de l'électrolyte [Wang 2003] ($\eta = 6,1\%$) ont été testés afin d'améliorer la stabilité de ce composant.

I.1.4.c Cathode

Le platine étant un métal précieux, l'utilisation d'un succédané moins onéreux permettrait une baisse du coût de fabrication. Dans cette optique, le sulfure de cobalt a montré des propriétés intéressantes comme catalyseur de la réduction du triiodure associées à une stabilité accrue [Wang 2009a].

I.1.4.d Semi-conducteur nanostructuré

Plusieurs oxydes à large bande interdite ont été employés en remplacement du TiO_2 pour la réalisation de photoanode parmi lesquels figurent : ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , $SrTiO_3$ ou Zn_2SnO_4 dans le but de tirer parti de leurs propriétés intrinsèques ou de leur morphologie.

L'arrangement des nanoparticules de semi-conducteur est désordonné, comporte un nombre important de défauts cristallins (joints de grains) et présente une géométrie des pores non contrôlée. Le matériau idéal devrait être composé de nanocanaux ou de nanofils (structures unidimensionnelles) rectilignes et alignés perpendiculairement au substrat afin de faciliter la pénétration de l'électrolyte à l'intérieur des pores, d'éliminer les joints de grains et d'offrir un meilleur contrôle de l'interface [Grätzel 2003].

Cette approche a été adoptée lors du présent travail et sera développée par la suite.

I.1.4.e Cellules tandem

La Figure I.1 page 9 correspond à une cellule composée d'une photoanode et d'une cathode, structure la plus étudiée et la plus aboutie à ce jour. Une cellule à colorant peut également être réalisée par l'assemblage d'une anode et d'une photocathode. Dans ce cas, la photocathode est composée d'un oxyde semi-conducteur nanostructuré sur lequel le colorant est adsorbé. La lacune photogénérée est transportée par le semi-conducteur tandis que l'électrolyte transporte les électrons. Ce type de cellule peut être réalisé par l'emploi d'oxyde de nickel coloré par de l'érythrosine B [He 1999].

Bien que le rendement des cellules à photocathode reste inférieur à 1 %, leur développement présente l'intérêt de pouvoir réaliser des cellules solaires tandem [Odobel 2010], qui comportent une photoanode et une photocathode. La présence de deux absorbeurs

(colorants) ayant des réponses spectrales complémentaires permet d'augmenter la limite théorique du rendement de conversion du rayonnement solaire, qui est de 30 % pour un absorbeur unique et de 42 % dans le cas de deux absorbeurs. La première réalisation d'une cellule solaire à colorant tandem remonte à 2000 [He 2000]. Bien que le rendement global de conversion photovoltaïque ait été faible (limité par la photocathode), la démonstration fut faite que la connexion en série des deux photoélectrodes via un électrolyte peut s'opérer quasiment sans perte de tension.

I.1.5 Conclusion

Après une brève présentation de la structure d'une cellule solaire, les mécanismes de conversion photovoltaïque ont été abordés. La molécule de colorant est responsable de l'absorption des photons, qui permet de photogénérer des porteurs de charge. Ces porteurs sont ensuite séparés à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte. La séparation est due à une cinétique favorable à l'injection ② des électrons photogénérés dans le semi-conducteur et à la régénération du colorant par l'électrolyte ③. Une fois les charges séparées, il faut acheminer celles-ci hors de la nanostructure, jusqu'aux contacts électriques situés en face avant et arrière. L'efficacité de cette étape dépend de la compétition cinétique entre le transport τ_d des électrons et leur recombinaison τ_n avec les accepteurs de l'électrolyte. Outre ces processus de compétition cinétique, l'agencement des niveaux énergétiques des différents composants de la cellule est capital afin « d'extraire » le maximum d'énergie de chaque paire électron-lacune photogénérée.

L'effet de la morphologie de la structure semi-conductrice sur les performances de la cellule, notamment sur le rendement de collecte η_{col} , est très prononcé. Le rendement de collecte des charges et le rapport τ_n/τ_d mesuré pour deux photoanodes de morphologies différentes (nanofils et nanoparticules) ayant une épaisseur de 5 μm sont reportés dans le Tableau I.1. Le couple I^-/I_3^- et un électrolyte liquide a été employé dans chaque cas. Comme η_{col} est proche de l'unité pour des cellules à l'état de l'art utilisant des nanoparticules, le gain de cinétique τ_n/τ_d observé pour des structures unidimensionnelles ne peut pas engendrer un gain de rendement de collecte significatif. Cela signifie que l'emploi de nanofils en remplacement des nanoparticules dans une cellule « standard » à l'état de l'art, telle que décrite au début de ce chapitre, ne conduira pas à une augmentation du rendement global de conversion photovoltaïque. En revanche, les structures unidimensionnelles, de part leur cinétique τ_n/τ_d élevée et leur géométrie bien définie, sont supposées être plus versatiles dans le choix des autres composants de la cellule solaire. Ainsi des composants plus efficaces, plus durables ou dont la mise en œuvre est plus aisée pourraient être intégrés avec succès dans les cellules, améliorant ainsi leur rendement, leur durée de vie ou facilitant leur production.

Type de structure	η_{col}	τ_n/τ_d
Nanofils	$\simeq 1$	1340
Nanoparticules	0,98	64

Tableau I.1 – Comparaison du rendement de collecte et de l'écart de cinétique entre transport τ_d et recombinaison τ_n des charges obtenus avec différents types de nanostructures d'oxydes semi-conducteurs d'après [Wang 2009b].

La photoanode d'oxyde semi-conducteur nanostructuré ainsi que le contact électrique transparent en face avant vont être étudiés en détails dans la suite de ce chapitre.

I.2 Photoanode nanostructurée et oxyde de zinc

L'intérêt de l'utilisation de photoanodes composées de structures unidimensionnelles a été exposé précédemment. Le matériau le plus adapté pour réaliser celles-ci serait le TiO_2 sous forme anatase, car l'emploi de cet oxyde pour la réalisation de photoanodes a été intensément étudié et donne les meilleurs résultats. Cependant, la croissance unidimensionnelle de l'anatase présentant une cristallinité convenable n'est pas aisée, comme détaillé dans la prochaine partie. Au contraire, la croissance aisée du ZnO sous formes de nanostructures unidimensionnelles monocristallines est une des motivations principales de l'utilisation de cet oxyde pour la réalisation de photoanodes.

Cette partie comporte quatre volets. Le premier présente, de manière plus approfondie, l'influence de la morphologie du semi-conducteur nanostructuré sur le transport et la recombinaison des charges photogénérées. Le second volet expose les propriétés de l'oxyde de zinc. Le troisième est un exposé des avantages et inconvénients du remplacement du TiO_2 par du ZnO au sein des cellules solaires à colorant. Enfin, le dernier volet porte sur les méthodes d'élaboration du ZnO sous forme de nanostructures unidimensionnelles ou composites.

I.2.1 Influence de la morphologie de la photoanode

La morphologie du film nanostructuré est un paramètre clé qui influe sur les performances de la cellule solaire. Les observations issues de la littérature sont classées selon la morphologie des films : nanoparticules, nanofils ou nanocomposites.

I.2.1.a Nanoparticules

La morphologie de l'assemblée de nanoparticules à savoir, la taille de particules, la taille de pores, la porosité, ainsi que les zones de contact entre particules, a une influence critique sur la diffusion des électrons dans le semi-conducteur et des ions dans l'électrolyte, la recombinaison des charges et la diffusion de la lumière qui, à leur tour, déterminent les performances photovoltaïques de la cellule [Barbé 1997] [Nakade 2003]. Plus particulièrement, il est possible d'identifier plusieurs effets qui conduisent à un faible coefficient de diffusion des électrons à travers une nanostructure composée de particules.

La géométrie du réseau de nanoparticules conditionne la dynamique de transport des charges à l'intérieur de celui-ci. Notamment, lorsque la porosité augmente, la coordinance moyenne des particules diminue, ce qui augmente le nombre de « culs de sac ». Le parcours des électrons devient alors de plus en plus tortueux, d'où une diminution du coefficient de diffusion [Benkstein 2003] [Ofir 2008]. En outre, au moyen d'une marche aléatoire reproduisant le transport des électrons dans un film de $10\text{ }\mu\text{m}$ composé de particules d'un diamètre de 20 nm , il a été estimé que le nombre moyen de particules traversées par un électron varie de 10^6 à 10^7 lorsque la porosité augmente de 50% à 75% . Ainsi la géométrie désordonnée du réseau de nanoparticules est en partie responsable du faible coefficient de diffusion des électrons.

La distribution d'orientation des nanoparticules peut être modifiée grâce à l'application d'un champ électrique lors de la formation du film. Le coefficient de diffusion des charges augmente de plus d'un ordre de grandeur pour les films les plus ordonnés, tandis que la porosité et le temps de vie des électrons restent inchangés [Tirosh 2006]. Ceci montre que

l'interface entre chaque particule joue également un rôle important dans le transport des charges.

Enfin, la synthèse de ZnO nanoporeux par électrochimie [Yoshida 2009] permet d'obtenir un dépôt texturé [Pauporté 2002] et monocristallin [Pauporté 2003], ce qui permet d'obtenir un semi-conducteur sans joints de grains et un réseau percolant. La cinétique de transport des charges dans ce type de structure est supérieure de deux ordres de grandeur à celle mesurée dans une assemblée de nanoparticules de ZnO frittées [Oekermann 2004]. Ceci rejoint donc les observations du paragraphe précédant et appuie le fait que les propriétés des interfaces entre particules voisines influencent le transport des électrons dans la nanostructure d'oxyde semi-conducteur.

Les exemples précédents montrent que le désordre inhérent à une structure de nanoparticules frittées nuit au transport des charges. De plus, pour ce type de structure, la porosité ne peut pas être changée dans une large gamme sans affecter le transport des charges de manière drastique. Ceci limite l'utilisation d'électrolytes ou de transporteurs de lacunes solides. Afin de remédier à ces difficultés, l'utilisation d'un matériau semi-conducteur à une dimension peut être envisagée.

I.2.1.b Nanofils et nanotubes

Les nanofils et nanotubes sont deux exemples de structures à une dimension dont l'intégration dans une cellule à colorant permettrait d'améliorer le transport des charges dans la photoanode. Des nanofils ou nanotubes directement connectés au $\text{SnO}_2\text{:F}$ (Figure I.5) représentent la voie la plus prometteuse. La suite de cette partie présente des résultats extraits de la littérature où de telles structures ont été testées comme photoanodes. Les structures de TiO_2 sont abordées dans un premier temps et celles de ZnO dans un second temps.

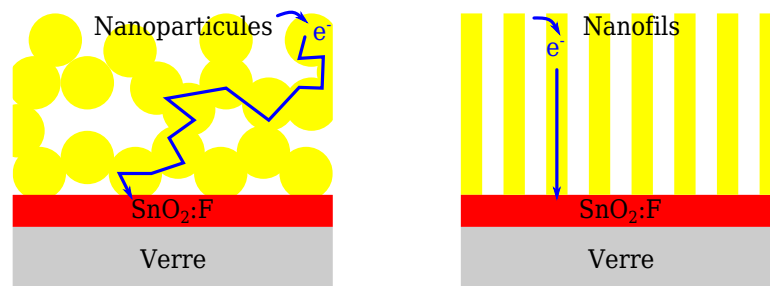


Figure I.5 – Représentation idéalisée du transport des charges dans une structure de nanoparticules et de nanofils.

Les premières structures de TiO_2 à une dimension reportées comme photoanodes sont des nanotubes polycristallins d'anatase. Ceux-ci sont obtenus par anodisation d'un film de titane suivi d'un recuit. La cinétique de transport des charges dans ces structures n'est pas améliorée en comparaison de celle mesurée dans une structure de nanoparticules [Zhu 2007a]. Cependant, le temps de vie des électrons est augmenté d'un ordre de grandeur dans le cas des nanotubes, ce qui permet d'obtenir une longueur de diffusion trois fois plus importante. Il faut noter que l'alignement des nanotubes a un effet notable sur le coefficient de diffusion. En effet, lorsque les nanotubes sont regroupés en « paquets », les contacts entre tubes permettent aux électrons de diffuser latéralement d'un tube à l'autre,

ce qui multiplie par deux le temps de transport par rapport à des nanotubes parallèles [Zhu 2007b]. Pour une structure de nanotubes parallèles, un ratio τ_n/τ_d de 150 a été mesuré alors que celui-ci est de 10 pour un film de nanoparticules [Enache-Pommer 2007]. Des mesures sur des nanotubes similaires ont confirmé que cette structure est attractive pour la réalisation de cellules solaires, puisque la longueur de diffusion des électrons est de l'ordre de 100 μm [Jennings 2008].

En revanche, un ratio τ_n/τ_d de 40 a été obtenu avec des nanofils monocristallins de rutile, ce qui est inférieur à la valeur de 55 mesurée avec une couche de nanoparticules (70 % anatase, 30 % rutile) [Enache-Pommer 2009]. Ceci laisse penser que des nanofils monocristallins connectés directement au $\text{SnO}_2\text{:F}$ pourraient ne pas contribuer à l'amélioration de la photoanode. Cependant, il faut savoir que les photoanodes réalisées à partir de rutile donnent des performances inférieures à celles obtenues à partir d'anatase. Afin d'obtenir une comparaison valide, il convient d'utiliser des photoanodes réalisées à partir du même polytype.

Le Tableau I.2 regroupe les performances de cellules solaires à colorant réalisées avec des structures de TiO_2 à une dimension.

Type de structure	L (μm)	\varnothing (nm)	η (%)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	ff	Référence
NT pc anatase	3,6	46	4,7	10,3	0,84	0,54	[Mor 2006]
NF pc anatase	7	20	1,5	4,21	0,59	0,60	[Enache-Pommer 2007]
NT pc anatase	5,7	46	3	9,0	0,61	0,55	[Zhu 2007a]
NF pc	13	150	5,4	16	0,48	0,70	[Bwana 2008]
NF mc rutile	1,2	-	1,58	3,54	0,68	0,68	[Enache-Pommer 2009]
NF mc rutile	4	35	3,0	6,05	0,71	0,70	[Liu 2009]

Tableau I.2 – *Caractéristiques de cellules solaires à colorant réalisées à l'aide de structures unidimensionnelles de TiO_2 de longueur L et de diamètre \varnothing . NT et NF désignent respectivement des nanotubes et nanofils, pc et mc sont les abréviations de polycristallins et monocristallins. η , J_{sc} , V_{oc} , ff sont respectivement le rendement de conversion, la densité de courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert et le facteur de forme. Ces grandeurs permettent de juger les performances des cellules solaires et sont présentées lors du Chapitre II, page 80.*

Peu de travaux portent sur l'étude de photoanodes constituées de structures de TiO_2 monocristallines unidimensionnelles. Ceci est dû à la difficulté d'élaborer de telles structures à partir de ce matériau, notamment sous sa forme anatase. La facilité de nanostructuration du ZnO est l'une des motivations de l'utilisation de cet oxyde en remplacement du TiO_2 .

La première intégration de nanofils de ZnO connectés directement au $\text{SnO}_2\text{:F}$ a été reportée par J. B. Baxter et E. S. Aydil [Baxter 2005b]. Ils reportèrent que 70 % des photons absorbés donnent lieu à la détection d'un électron en situation de court-circuit, ce qui indique que les cinétiques d'injection ②, de régénération ③ et de transport ④ sont compétitives par rapport aux réactions parasites, respectivement ②, ③ et ④. La

même année, des mesures de conductivité de nanofils de ZnO permirent d'établir que le coefficient de diffusion des électrons dans un fil isolé est de $0,05\text{--}0,5\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [Law 2005], ce qui est plusieurs ordres de grandeur supérieur aux valeurs mesurées dans une cellule composée de nanoparticules de ZnO ($1,7 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [Noack 2002]). Cependant, il faut relativiser ces valeurs puisque les mesures sur nanofil isolé n'ont pas été effectuées en présence de l'électrolyte.

La comparaison du temps de transport τ_d , obtenu dans des conditions identiques pour des couches de nanofils et de nanoparticules de ZnO d'épaisseur semblable, montre que le transport dans les nanofils est plus rapide de deux ordres de grandeur [Galoppini 2006] [Martinson 2006]. Le Tableau I.3 regroupe les performances de cellules solaires à colorant obtenues à partir de structures de ZnO unidimensionnelles.

Type de structure	L (μm)	\varnothing (nm)	η (%)	J_{sc} ($\text{mA}.\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	ff	Référence
NF poly	10	100	0,5	1,62	0,74	0,38	[Baxter 2005b]
NF mono	21	200	1,5	5,85	0,71	0,37	[Law 2005]
NF mono	8	150	0,3	1,3	0,67	0,32	[Baxter 2006a]
NF mono	40	120	1,3	4,26	0,69	0,42	[Qiu 2010]
NF mono	40	200	7	15,5	0,76	-	[Xu 2011]

Tableau I.3 – *Caractéristiques de cellules solaires à colorant réalisées à l'aide de structures unidimensionnelles de ZnO. Les notations sont équivalentes à celles du Tableau I.2.*

Bien que les structures à une dimension présentent des longueurs de diffusion supérieures à celles formées de nanoparticules, le rendement des cellules intégrant des nanofils ou nanotubes est moindre. Ceci s'explique en partie par la faible surface développée de l'oxyde semi-conducteur. En effet, pour absorber une fraction importante de la lumière incidente, une grande quantité de molécules de colorant est nécessaire, car celle-ci dépend de la surface disponible pour la chimisorption. Une surface développée trop faible diminue la densité de courant de court-circuit de la cellule. La plupart des valeurs de J_{sc} reportées dans les Tableaux I.2 et I.3 sont significativement plus faibles que celles obtenues pour les meilleures cellules composées de nanoparticules pour lesquelles $J_{sc} > 17\text{ mA}.\text{cm}^{-2}$. L'augmentation de la longueur des nanostructures à une dimension jusqu'à $40\text{ }\mu\text{m}$ pour des nanofils [Xu 2011] et jusqu'à $64\text{ }\mu\text{m}$ pour des nanopores a permis d'obtenir des facteurs de rugosité (surface développée à l'échelle microscopique divisée par la surface macroscopique et plane de la cellule) de l'ordre de 400–500. Bien que comparables aux facteurs de rugosité des cellules à haut rendement de 700–900, ces valeurs restent inférieures et un facteur deux doit encore être gagné.

I.2.1.c Nanocomposites

Une alternative à l'augmentation de longueur des nanofils afin de développer une plus grande surface est de recourir à l'utilisation de matériaux composites. Ceux-ci intègrent des nanoparticules offrant une grande surface et des nanofils pour faciliter le transport des électrons, tel qu'illustré sur la Figure I.6.

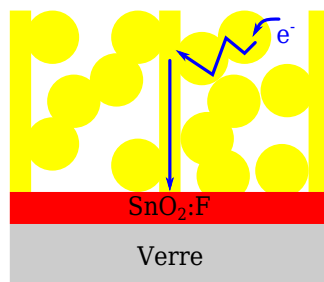


Figure I.6 – *Illustration idéalisée du concept de photoanode à structure composite.*

Les premières structures composites ont été réalisées par le remplissage d'un réseau de nanofils de ZnO à l'aide d'une pâte colloïdale comportant des nanoparticules de ZnO [Baxter 2006b]. Les performances de la cellule composite sont supérieures à celles des cellules composées uniquement de nanoparticules ou de nanofils lorsque l'insertion des nanoparticules au sein du réseau de nanofils est effective et que la connexion entre les deux structures est efficace. Des méthodes de dépôt in situ des nanoparticules permettent la synthèse de ces dernières directement à la surface des nanofils, assurant ainsi une insertion optimale [Ku 2007a], [Guerin 2011]. Les performances photovoltaïques de cellules composites réalisées en ZnO sont regroupées dans le tableau I.4. Il apparaît que les structures composites permettent d'augmenter de manière effective le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule, notamment grâce à une augmentation de la densité de courant de court-circuit J_{sc} .

Type de structure	L (μm)	colorant	η (%)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	ff	Référence
NF	5	N719	-	1	0,67	-	[Baxter 2006b]
NP	5	N719	-	2,5	0,60	-	
NC	5	N719	1,3	3,5	0,68	-	
NF	5,5	Mer	0,84	3,4	0,50	0,49	[Ku 2007b]
NC	5,5	Mer	2,2	6,3	0,61	0,58	
NF	10	N3	1,31	4,94	0,52	0,51	[Yodyingyong 2010]
NP	11	N3	1,58	6,79	0,63	0,37	
NC	13	N3	4,24	15,16	0,61	0,46	
NF	3	D149	0,49	2,52	0,53	0,37	[Guerin 2011]
NP	12	D149	2,84	10	0,54	0,53	
NC	5	D149	4,08	12,3	0,57	0,58	

Tableau I.4 – *Caractéristiques de cellules solaires à colorant réalisées à l'aide de structures composites, nanofils ou nanoparticules de ZnO. Les notations sont équivalentes à celles du Tableau I.2, NP désigne des nanoparticules et NC la structure composite. N719 et N3 sont des complexes de ruthénium, Mer fait référence au mercurochrome et D149 est un colorant organique de la famille des indolines.*

Ainsi, l'influence de la morphologie du semi-conducteur nanostructuré sur les propriétés photovoltaïques a été présentée. Il ressort de cette étude bibliographique qu'une structure de nanoparticules frittées n'est pas idéale pour le transport des charges. L'écart de cinétique entre recombinaison et transport des électrons (rapport τ_n/τ_d) peut être avantageusement amélioré par l'utilisation de structures unidimensionnelles. En outre, la faible surface développée par ces dernières peut être augmentée, au bénéfice du rendement de conversion, par l'insertion de nanoparticules.

L'oxyde de zinc est un matériau de choix pour la réalisation de structures unidimensionnelles monocristallines ou de structures composites. Ses propriétés et son élaboration vont être présentées.

I.2.2 Propriétés physico-chimiques du ZnO

I.2.2.a Propriétés structurales

Le ZnO peut cristalliser sous trois phases distinctes, dont la plus commune dans les conditions ambiantes est la zincite. Celle-ci présente une structure hexagonale de type würtzite, formée par l'empilement alternatif de plans hexagonaux d'ions zinc et d'ions oxygène en position ABAB... Cette structure correspond également à l'interconnexion de deux sous-réseaux tétraédriques d'ions zinc et d'ions oxygène, telle que représentée sur la Figure I.7. La liaison entre le zinc et l'oxygène est plutôt ionique, en effet le ZnO a une ionicité de 0,616 sur l'échelle de Phillips. Ceci est dû au fait que ces deux éléments ont une électronégativité très différente de 1,65 pour le zinc et de 3,44 pour l'oxygène. La coordination tétragonale et le caractère ionique de la liaison Zn–O sont à l'origine de la polarité du cristal et de son comportement piézoélectrique. Les faces polaires rencontrées couramment sont celles dans le plan basal : (001) chargées positivement (plans d'ions zinc) et (00-1) chargées négativement (plans d'ions oxygène). Les familles de faces {100} et {110} ne présentent pas de polarité. Cette structure est anisotrope et présente des propriétés différentes suivant l'orientation du cristal repérée par rapport à l'axe c.

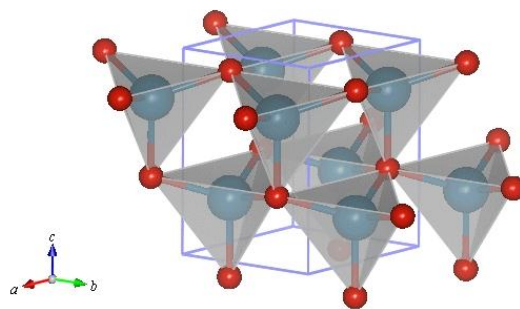


Figure I.7 – *Structure de la zincite.*

Les deux autres phases du ZnO appartiennent au système cubique et ont une structure de type zincblende ou NaCl. La première peut être synthétisée par croissance épitaxiée sur un substrat cubique, tandis que la seconde n'est pas stable et se forme à haute pression (10 GPa).

I.2.2.b Direction de croissance

L'anisotropie de la structure zincite ainsi que le caractère polaire ou non des différentes faces confèrent aux cristaux de ZnO différentes formes. En effet, les familles de directions

pour lesquelles la croissance est la plus rapide sont $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Suivant les conditions d'élaboration, une de ces trois directions de croissance peut être privilégiée ou inhibée. Ainsi, le cristal se forme suivant une ou deux directions.

Les différentes morphologies rencontrées lors de la croissance d'un cristal de zincite à une dimension sont illustrées sur la Figure I.8. La croissance sous forme de nanofils s'effectue suivant l'axe c , les facettes des bords du fil appartiennent soit à la famille de plans $\{100\}$ soit à la famille $\{110\}$. Lorsque ces deux familles sont présentes simultanément, la croissance suivant l'axe c peut conduire à la formation de nanorubans. Cette morphologie peut également être rencontrée lorsque la direction de croissance est perpendiculaire aux plans (010) ou $(2-10)$. Dans ces cas, les faces polaires (00 ± 1) forment soit la tranche du ruban soit la face principale, ce qui confère à ces deux types de nanorubans des propriétés très différentes.

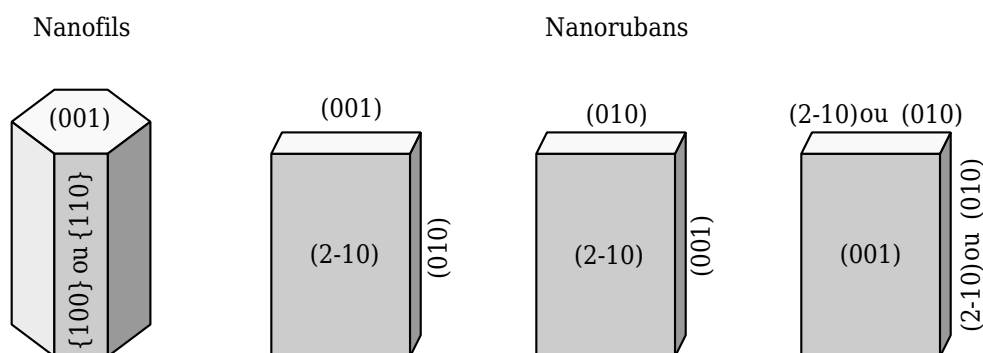


Figure I.8 – Morphologies unidimensionnelles typiques de la zincite
[Wang 2004a].

I.2.2.c Propriétés de l'oxyde zinc

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3,4 eV). Le minimum d'énergie de la bande de conduction et le maximum d'énergie de la bande de valence sont tous deux situés au point Γ de la zone de Brillouin (centre de celle-ci). Le ZnO est donc un semi-conducteur à bande interdite directe. Le Tableau I.5 résume les principales propriétés de la zincite.

Oxyde de zinc	
Minéral	zincite
Structure cristalline	hexagonal, würtzite
Paramètres de maille	$a=0,325$ nm, $c=0,521$ nm
Largeur de bande interdite	3,4 eV
Masse effective des électrons m^*	$0,28 m_e$
Densité effective de la bande de conduction	$3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Constante diélectrique relative ϵ_r	$\parallel c$ 8,75, $\perp c$ 7,8
Densité	5,67
Point de fusion	2240 °C

Tableau I.5 – Propriétés de l'oxyde de zinc d'après [Ellmer 2001].

I.2.3 Intégration du ZnO dans les cellules solaires à colorant

I.2.3.a Comparaison entre ZnO et TiO₂

La zincite et l'anatase ont des énergies E_{BC} et E_{BV} de valeurs similaires, puisque leur largeur de bande interdite sont de 3,4 eV et 3,2 eV respectivement, et leurs affinités électroniques sont proches de 4 eV (Tableau I.6). Ainsi, l'agencement des niveaux énergétiques représentés sur la Figure I.2 page 10 pour du TiO₂ est comparable à celui obtenu avec du ZnO [Westermarck 2002].

	ZnO (zincite)	TiO ₂ (anatase)
Affinité électronique (eV)	4,2	3,9
Largeur de bande interdite	3,4	3,2
Masse effective des électrons m^* (m_e)	0,28	1
Mobilité électronique ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	200	30
ε_r	7,9	31–58
Potentiel de bandes plates à pH=5 (V_{SCE})	–0,5	–0,5
Point de charge nulle (pH)	8–9	5,5–6,5

Tableau I.6 – Comparaison des propriétés de l'oxyde de zinc sous forme zincite et du dioxyde de titane sous forme anatase, d'après [Koenenkamp 2000], [Boschloo 2006a] et [Tisdale 2008].

Les motivations de l'emploi du ZnO comme photoanode dans les cellules solaires à colorant sont multiples :

- L'oxyde de zinc peut être facilement élaboré sous forme de nanostructures présentant diverses morphologies. Notamment, la synthèse de nanofils monocristallins de ZnO a été réalisée par différentes méthodes de croissances (Section I.2.4 page 33), contrairement à l'anatase.
- Les monocristaux massifs de zincite présentent une mobilité électronique presque dix fois supérieure à leurs équivalents d'anatase. L'utilisation de l'oxyde de zinc peut donc potentiellement augmenter le coefficient de diffusion des électrons au sein du semi-conducteur nanostructuré.
- Des mesures effectuées sur des photoanodes composées de nanoparticules de ZnO ou de TiO₂ de même dimension ont montré que le temps de vie des électrons dans le ZnO est plus élevé [Quintana 2007].

Cependant, le ZnO présente certains inconvénients qui limitent actuellement le rendement des cellules solaires à colorant à base de ZnO. En effet, le meilleur rendement de conversion photovoltaïque reporté pour le système ZnO–N719–I₃[–]/I[–] est de 6,58 % [Saito 2008], alors que le système TiO₂–N719–I₃[–]/I[–] présente un rendement maximal de 11,18 % [Nazeeruddin 2005].

Les difficultés inhérentes à l'intégration de ZnO dans les cellules solaires à colorant vont être exposées par la suite.

I.2.3.b Stabilité chimique du ZnO

Une des premières limitations de l'utilisation du ZnO comme photoanode est la faible résistance aux acides de cet oxyde. La fonction acide carboxylique qui assure l'ancrage de la molécule de colorant à la surface du semi-conducteur est responsable de la dissolution partielle de la photoanode lors de l'adsorption du colorant. Le mécanisme réactionnel est le suivant : en solution, le proton lié au groupe carboxyle est dissocié. La solution présente alors un pH inférieur au point de charge nulle du ZnO, ce qui favorise la protonation de la surface de l'oxyde [Boschloo 2006a]. La réaction entre les protons et le ZnO conduit à la libération de l'ion zinc en solution. Ensuite, les ions zinc se complexent avec les molécules de colorant via leur fonction carboxyle [Keis 2000]. D'une part, ces complexes ne permettent pas l'injection d'électrons dans le semi-conducteur [Horiuchi 2003]. D'autre part, ils dégradent les performances de la cellule car ils sont sources d'absorption parasite de la lumière et peuvent boucher les pores de la nanostructure.

L'optimisation des conditions d'adsorption du colorant telles que la concentration en colorant, la température ou le temps d'adsorption influence grandement les performances de la cellule [Keis 2002][Zhang 2008]. En outre, la coloration du ZnO est améliorée lorsque le colorant ne comporte qu'une seule fonction acide carboxylique [Guerin 2010].

Afin de remédier à ce problème de dissolution du ZnO en milieu acide, plusieurs stratégies ont été employées :

- La première consiste à changer la fonction d'ancrage du colorant par un groupement sans protons [Le Bahers 2012].
- La seconde voie envisageable est la passivation de la surface du ZnO par une couche nanométrique d'un semi-conducteur supportant des conditions d'acidité supérieures. La structure cœur-coquille ZnO-TiO₂ semble prometteuse puisqu'un rendement de 7 % a été obtenu [Xu 2011].

I.2.3.c Transferts électroniques ZnO-colorant

La cinétique d'injection d'un électron de la molécule de colorant excitée vers l'oxyde de zinc est caractérisée par une cinétique plus lente que dans le cas du TiO₂, tout du moins en ce qui concerne les complexes de ruthénium [Asbury 1999]. Cette différence est attribuée à un couplage plus faible entre le colorant et le ZnO (Equation I.1, page 14). Une différence de densité d'état de la bande de conduction $\rho_{cb}(E)$ peut également être à l'origine d'une cinétique d'injection plus lente. En effet, $\rho_{cb}(E)$ étant proportionnelle à $m^{*3/2}$, la différence de masse effective entre les deux oxydes (Tableau I.6) reflète le fait que la densité d'états du ZnO est un ordre de grandeur inférieur à celle du TiO₂ [Thavasi 2009].

Cependant, il convient de noter que cette différence de cinétique d'injection entre zincite et anatase n'est pas observée avec tous les colorants [Szarko 2008].

En conclusion, le ZnO présente des propriétés de transport plus élevées que le TiO₂ et une nanostructuration plus aisée sous forme unidimensionnelle. Cependant, cet oxyde est moins stable chimiquement vis-à-vis de l'acidité des colorants actuels. La réussite de l'intégration du ZnO dans les cellules solaires à colorant passe donc soit par la synthèse de colorants adaptés, soit par la passivation de la surface de l'oxyde.

I.2.4 Méthodes d'élaboration de nanostructures de ZnO

L'oxyde de zinc peut être structuré à l'échelle nanométrique sous une multitude de formes et ceci en utilisant une grande variété de techniques de synthèse. La présentation se limite aux méthodes d'élaboration utilisées dans le cadre du projet ANR ASYSCOL.

I.2.4.a Dépôt électrochimique

Le dépôt électrochimique consiste à faire réagir des précurseurs à la surface d'une électrode par le biais de réactions d'oxydoréduction afin d'obtenir le composé désiré. Le dépôt cathodique est utilisé pour produire le ZnO. La croissance du film mince résulte de la précipitation de surface de l'oxyde de zinc, causée par une augmentation du pH suite à une réduction de l'oxygène sous forme d'hydroxyde [Peulon 1998]. Les principaux précurseurs de zinc sont le chlorure de zinc et le nitrate de zinc. Ce dernier peut également jouer le rôle de précurseur d'oxygène. Les autres sources d'oxygène couramment employées sont le dioxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Les principaux paramètres de dépôt sont : la nature et la concentration des espèces de l'électrolyte, la nature du solvant, la température ainsi que le potentiel appliqué à l'électrode (dépôt potentiostatique) ou la densité de courant qui traverse la surface de l'électrode (dépôt galvanostatique).

La grande liberté dans le choix de ces paramètres permet d'obtenir diverses morphologies de dépôt. Ainsi, il est possible d'obtenir des nanofils monocristallins [Pauporté 2006], [Elias 2008]. L'ajout d'agents structurants dans l'électrolyte, tels que des molécules de colorant capables de s'adsorber sur le ZnO, permet d'obtenir des films hybrides sous forme de nanoplaquettes [Yoshida 1999] ou des films nanoporeux monocristallins [Pauporté 2003]. Enfin, des structures composites nanoparticules / nanofils peuvent être obtenues par électrochimie en réalisant un dépôt de nanofils puis un dépôt nanoporeux [Guerin 2011].

Cette méthode est bien adaptée à la réalisation de cellules solaires puisque le dépôt doit être réalisé sur un substrat conducteur. Elle présente également l'avantage de pouvoir être utilisée à grande échelle [Peulon 1996] et nécessite une température peu élevée (70–90 °C). En outre, les structures élaborées par cette technique présentent peu de défauts cristallins. De plus, des structures de type nanofils peuvent être déposées directement sur le substrat transparent et conducteur en une seule étape [Pauporté 2010].

I.2.4.b Dépôt en solution

Le dépôt de nanofils de ZnO sur un substrat immergé peut être obtenu à partir de sels de zinc dissous en solution aqueuse [Yamabi 2002], [Vayssieres 2003]. La croissance de l'oxyde s'effectue par réaction des ions zinc avec les ions hydroxydes, qui peut conduire à la formation directe de ZnO ou faire intervenir des hydroxydes de zinc comme espèces intermédiaires suivant le pH de la solution [Ashfold 2007]. La morphologie de nanofils est obtenue en limitant la concentration d'une espèce, soit Zn^{2+} soit OH^- par rapport à l'autre [Govender 2004], ce qui permet le contrôle de la cinétique de réaction. Le contrôle du pH est essentiel pour l'obtention de ZnO sous forme de nanofils [McPeak 2011], [Yamabi 2002]. Il est généralement assuré par l'emploi de l'hexaméthylènetétramine qui se décompose thermiquement et conduit à la formation d'ions hydroxydes en solution aqueuse. Le diamètre des fils est grandement affecté par la concentration des réactifs [Vayssieres 2001], [Vayssieres 2003] et peut être augmenté par l'utilisation de solutions concentrées.

En outre, la morphologie du dépôt est influencée par la présence d'espèces ne participant pas directement à la réaction qui conduit à la formation du ZnO. Par exemple, le contre-ion du sel de zinc modifie la cinétique de croissance et la forme des cristaux de ZnO

obtenus [Govender 2004]. L'emploi de molécules s'adsorbant spécifiquement sur un type de facettes permet de promouvoir (polyéthylèneimine [Law 2005]) ou d'inhiber (citrate de sodium [Greene 2006]) la croissance à une dimension.

Enfin, le dépôt dépend de la préparation de surface du substrat. Une couche de germes de ZnO est généralement déposée au préalable à la surface du substrat. Ceci permet de favoriser la nucléation hétérogène [Yamabi 2002], de contrôler l'orientation des nanofils [Greene 2005], d'augmenter leur densité surfacique [Li 2005] et de contrôler leur diamètre [Baxter 2006a], [Kenanakis 2009].

Le Tableau I.7 regroupe des études issues de la littérature portant sur l'élaboration de nanofils de ZnO sur un substrat en solution aqueuse.

Composition du bain [] = concentration (mol.ℓ ⁻¹)	Température (°C)	<i>L</i> (μm)	∅ (nm)	Référence
NZn[0,1] HMTA[0,1]	95	10	1000	[Vayssieres 2001]
SZn[0,01] NH ₄ Cl[0,3] NaOH _[pH=11]	60	2	20–100	[Yamabi 2002]
AcZn[0,005] HMTA[0,005] HCl _[pH=5]	90		>500	[Boyle 2002]
NZn[0,025] HMTA[0,025]	90	1,5–2	40–80	[Greene 2003]
NZn[0,01] HMTA[0,01] NZn[0,001] HMTA[0,001]	95	10 >1	100–200 10–20	[Vayssieres 2003]
NZn[0,1] NaOH[1,6]	80	2	100	[Peterson 2004]
NZn[0,025] HMTA[0,025] PEI[0,006]	92	31	300	[Law 2005]
NZn[0,1] HMTA[0,1]	95	3	200–400	[Li 2005]
NZn[0,025] HMTA[0,025]	60	6	155	[Baxter 2006a]
NZn[0,05] HMTA[0,05]	90	1,3	200	[Liu 2006]
ClZn[0,02] HMTA[0,02] NH ₃ OH[0,74]	95	14	120–150	[Gao 2007]
AcZn[0,02] HMTA[0,02]	95	5	30–300	[Ku 2007a]
AcZn[0,005] HMTA[0,005]	90	1	60	[Pradhan 2007]
NZn[0,01] NaOH[0,36]	80	1,8	30–200	[Tornow 2008]
NZn[0,08] HMTA[0,08] PEI[0,012]	95	7–8	150–250	[Cheng 2008]
NZn[0,0125] HMTA[0,0125]	90	8,5	110	[He 2009]
NZn[0,06] HMTA[0,06] PEI[0,013]	95	44	<500	[Qiu 2010]
NZn[0,05]HMTA[0,025]PEI[0,005]NH ₃ OH[0,45]	88	17	150–300	[Xu 2010]
NZn[0,025] MES[0,005] KOH _[pHsimeq5,7]	90	0,86	80–100	[McPeak 2011]

Tableau I.7 – Caractéristiques des nanofils de ZnO obtenus par croissance en solution aqueuse. NZn : nitrate de zinc, AcZn : acétate de zinc, ClZn : chlorure de zinc, HMTA : hexaméthylènetétramine, PEI : polyéthylèneimine, MES : acide 2-(*N*-morpholio)-éthanésulfonique.

Le dépôt en solution aqueuse permet également d'obtenir des nanotubes [Kar 2008], des plaquettes ou des étoiles [Govender 2004], ainsi que des formes plus complexes telles que des structures filaires ramifiées [Cheng 2008], [Ko 2011]. Ces dernières présentent un intérêt certain pour la réalisation de cellules solaires à colorant, puisque qu'elles développent une surface supérieure à celle des nanofils tout en limitant le nombre de joints de grains et en maintenant un chemin direct du site d'injection de l'électron jusqu'au contact transparent et conducteur.

Le dépôt en solution non aqueuse de ZnO est également possible. Cette technique permet d'étendre la gamme des morphologies accessibles par dépôt en solution. Une méthode particulièrement intéressante pour la réalisation de structures composites nanofils / nanoparticules est la pyrolyse d'hydroxydes d'acétate de zinc, qui permet de former des nanoparticules de ZnO [Hosono 2004]. Cette technique permet la formation des nanoparticules directement à la surface des nanofils et assure une insertion convenable des nanoparticules entre les nanofils [Ku 2007a], contrairement au dépôt de nanoparticules déjà formées au préalable [Baxter 2006b], [Yodyingyong 2010].

Le dépôt de nanofils et nanoparticules en solution offre l'avantage de requérir une température faible ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) et sa mise en œuvre nécessite peu d'équipement. Cependant, le processus se déroule en plusieurs étapes. De plus, une partie des réactifs précipitent en solution et ne contribuent pas à la croissance des nanofils.

I.2.4.c Dépôt chimique à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur

Pour cette technique de synthèse, il existe deux modes de croissance qui permettent d'obtenir l'oxyde de zinc sous forme de nanofils.

La première est l'approche catalysée où la croissance cristalline s'effectue à l'interface avec un catalyseur, par exemple de l'or [Zhang 2006]. Cette méthode produit un dépôt contaminé par des traces de catalyseur à la surface des nanofils. L'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte constituant le cœur des cellules solaires à colorant, il est préférable d'obtenir des surfaces de ZnO exemptes de contamination. De ce fait, cette première approche n'a pas été retenue.

La seconde est l'approche auto-induite, qui consiste à élaborer les nanofils à partir de germes qui nucléent spontanément à la surface du substrat. Cette méthode non catalysée permet la croissance de nanofils exempts de pollution [Ye 2007]. Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur non catalysée permet d'obtenir des nanotubes [Zhang 2004], des nanofils ainsi que des structures ramifiées [Baxter 2009]. De ce fait, cette méthode d'élaboration présente un intérêt pour la réalisation de cellules solaires à colorant.

Le dépôt de nanofils de ZnO à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur permet un contrôle de leur diamètre qui est notamment déterminé par la température d'élaboration [Park 2005a] ou par le rapport de précurseur de zinc et d'oxygène [Park 2005b]. Les principaux précurseurs de zinc employés sont le diéthylzinc [Bang 2003], le diméthylzinc [Chen 2009] l'acétate de zinc [Jain 1998] et l'acéthylacetonate de zinc [Wu 2002]. Les principaux précurseurs d'oxygène sont O_2 et N_2O , tel que reporté dans le Tableau I.8 qui regroupe les différentes conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de nanofils de ZnO à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur. La morphologie du ZnO peut également être modifiée en changeant la pression d'élaboration. Plus particulièrement, une baisse de la pression de 1333 Pa à 8 Pa provoque un changement de la morphologie du dépôt qui évolue de nanofils en nanotubes puis en nanomurailles [Zhang 2004].

Précurseurs [] = débit (sccm)	Température (°C)	Pression (Pa)	L (μm)	∅ (nm)	Référence	
DEZ[0,5–5]	O ₂ [20–100]	400–500	-	0,8	25	[Park 2002]
ZnAcAc	O ₂ [500]	500	26700	≈1	60–80	[Wu 2002]
DEZ[0,17]	O ₂ [49]	720	1333	-	60–70	[Bang 2003]
DEZ	O ₂	500	-	<1	40–120	[Kim 2003]
DEZ	O ₂	300–500	-	≈1	≈40	[Muthukumar 2003]
DEZ[≈0,02]	N ₂ O[≈10]	500	26700	0,5–1	10–50	[Ogata 2003]
DEZ	O ₂ [30]	475	800	2	100–500	[Zhang 2003]
DEZ	O ₂	500	660	1,1	≈100	[Jeong 2004]
ZnAcAc	-	550	atm.	4	270–500	[Yuan 2004]
DEZ	O ₂ [30]	400–500	1330		30–100	[Zhang 2004]
ZnAcAc	O ₂ [20]	550	330	<1	65	[Baxter 2005a]
DEZ	O ₂ [4]	450	470	0,6–0,7	30–70	[Kim 2005]
DEZ[10]	O ₂ [50]	500	670	≈1	<100	[Lee 2005]
DEZ[20]	O ₂ [50]	600	670	3,6	40	[Park 2005a]
DEZ[30]	O ₂ [50]	500	670	≈3,8	100	[Park 2005b][Park 2005c]
DEZ	N ₂ O	650	6670	2	70	[Zeng 2005]
DEZ	N ₂ O	650	9300	≈1	60	[Ye 2007]
ZnAcAc	O ₂ [20]	550	290	5	100	[Baxter 2009]
DMZ[0,09]	O ₂ [300–650]	350	26700	<1	50–80	[Chen 2009]
DEZ	N ₂ O	750–800	15000	4	200	[Rosina 2009]
DEZDO	O ₂	500	500	1,4	92	[Kanjolia 2011]

Tableau I.8 – *Caractéristiques des nanofils de ZnO obtenus à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur. DEZ : diethylzinc, DMZ : diméthylzinc, ZnAcAc : acétylacétonate de zinc, DEZDO : diméthylzinc 1,4-dioxane.*

La morphologie des nanofils de ZnO ainsi que leur densité surfacique dépendent du substrat employé [Lee 2005], [Baxter 2009]. Le succès de l'approche auto-induite nécessite un contrôle de la morphologie du substrat et de ses propriétés de surface. C'est pourquoi, du fait de utilisation de cette méthode au cours de ce travail, une partie de la présente étude est consacrée au substrat de SnO₂:F en tant qu'oxyde transparent et conducteur, afin de contrôler ses propriétés, et ainsi maîtriser la croissance auto-induite des nanofils de ZnO à sa surface. La suite de ce chapitre est donc consacrée aux oxydes transparents conducteurs et tout particulièrement à l'oxyde d'étain.

I.3 Oxydes transparents conducteurs : cas de l'oxyde d'étain

Ce dernier volet de l'étude bibliographique traite du contact électrique en face avant. D'une part, Celui-ci doit être transparent pour ne pas masquer le colorant qui est la partie active de la cellule solaire. D'autre part, il doit être conducteur afin de collecter les électrons du semi-conducteur nanostructuré et permettre le passage du courant vers le circuit externe. Ces matériaux transparents conducteurs sont généralement des oxydes semi-conducteur (TCO de l'anglais transparent conductive oxides).

I.3.1 Les oxydes transparents conducteurs

I.3.1.a Principaux composés et applications

Les oxydes composés à partir de Cd, Ga, In, Sn et Zn forment une famille importante des TCO. Les oxydes transparents conducteurs les plus utilisés actuellement sont les oxydes binaires In_2O_3 , SnO_2 et ZnO . La plupart des TCO fonctionnels sont des semi-conducteurs qui présentent une conductivité de type n. Actuellement, des efforts de recherche importants sont mis en œuvre pour obtenir des TCO de type p fonctionnels, cependant ces derniers sont jusqu'alors moins performants que leurs analogues de type n. Seuls les TCO de type n sont abordés par la suite.

Ces matériaux servent de contacts électriques transparents pour les cellules solaires mais aussi pour les écrans plats, les diodes électroluminescentes ou les dispositifs électrochromiques. Ils sont également utilisés pour réaliser des vitrages à faible déperdition thermique, des protections électromagnétiques ou pour dégivrer des fenêtres.

I.3.1.b Transparence des TCO

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux remarquables puisqu'ils présentent à la fois une transparence dans le domaine de longueur d'ondes du visible ($\lambda = 400\text{--}800\text{nm}$), qui est plutôt une caractéristique des isolants, et une conductivité électrique importante, qui est un caractère généralement typique des métaux.

Afin d'obtenir ces propriétés, un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite E_g est supérieure à l'énergie des photons E_ϕ du domaine visible est utilisé. Ceci permet aux photons visibles de ne pas être absorbés par le biais de transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces transitions donnent lieu à une absorption intense lorsque $E_\phi > E_g$.

L'énergie maximale d'un photon visible vaut : $E_\phi(\lambda = 400\text{nm}) = 3,1\text{eV}$. Pour des applications optiques dans le domaine visible, idéalement, il convient donc d'utiliser des TCO dont E_g est supérieure à 3,1eV. Pour des applications solaires, en revanche, il faut situer E_g par rapport au spectre solaire (Figure I.9) afin de connaître la largeur de bande interdite optimale. Le spectre solaire terrestre standard s'étend jusqu'à 4eV. De ce fait, le TCO idéal devrait présenter une largeur de bande interdite $E_g > 4\text{eV}$. Ceci correspond à une longueur d'onde de coupure λ_g inférieure à 310nm (pour un semi-conducteur intrinsèque, la longueur d'onde de coupure peut être évaluée à l'aide de $\lambda_g = \frac{hc}{E_g}$, avec c la célérité de lumière). Cependant, la densité surfacique de puissance comprise entre 3 et 4eV représente une faible fraction de la puissance totale rayonnée par le soleil, de ce fait, les TCO ayant une largeur de bande interdite supérieure à 3eV peuvent avoir une application pratique dans le domaine photovoltaïque.

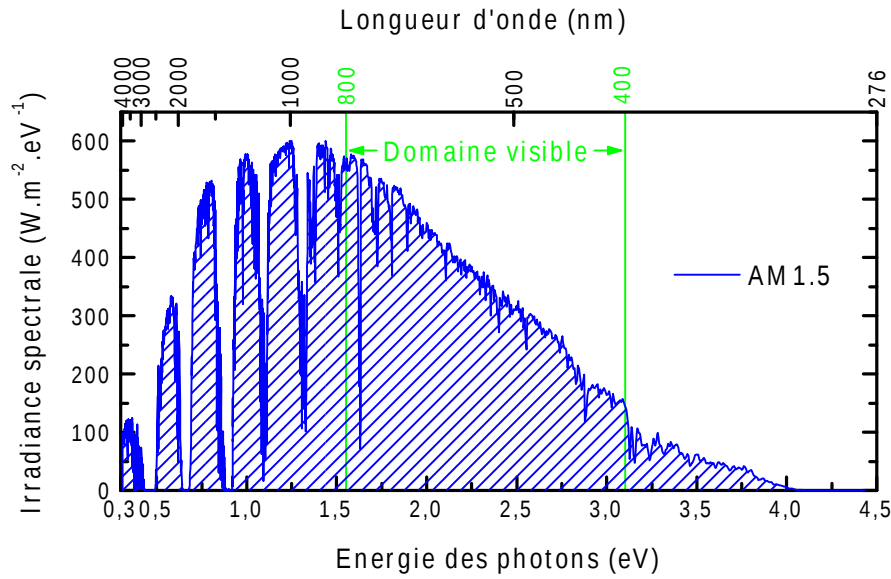


Figure I.9 – *Spectre solaire AM1.5. Ce standard correspond au spectre solaire reçu à la surface terrestre après la traversée d'une épaisseur et demie d'atmosphère. Ceci correspond à un angle zénithale solaire (angle entre la direction du soleil et la verticale) de 48° . Cet éclairement est utilisé pour déterminer le rendement des cellules solaires. Sa puissance intégrée est de 1000 W.m^{-2} . (Données issues du NREL : National Renewable Energy Laboratory).*

I.3.1.c Conductivité des TCO

Un semi-conducteur intrinsèque ayant une largeur de bande interdite de 3 eV présente une faible conductivité électrique σ à température ambiante car la densité de porteurs de charge n_c est faible. Pour un conducteur de type n, ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e n_c \mu \quad (\text{I.11})$$

où ρ est la résistivité et μ la mobilité des porteurs.

Afin d'obtenir une conductivité suffisante, le semi-conducteur est fortement dopé, σ est donc accrue via l'augmentation de n_c . Le dopage s'effectue par déviation de la stœchiométrie de l'oxyde ou par l'incorporation d'impuretés susceptibles de libérer des électrons. Afin d'obtenir des TCO fonctionnels, le dopage est tel que l'énergie de Fermi devient supérieure à l'énergie du bas de la bande de conduction. Le semi-conducteur est alors dit dégénéré.

La conductivité est limitée pour les forts dopages par la baisse de la mobilité des porteurs et une saturation de l'oxyde en éléments dopants. L'évolution de la résistivité des trois principaux TCO au cours des dernières décennies est reportée sur la Figure I.10. La plupart des valeurs de résistivité se situe dans la gamme 10^{-4} – $10^{-3} \Omega.\text{cm}$, ce qui est l'ordre de grandeur de la résistivité des TCO fonctionnels intégrés au sein de dispositifs de nos jours.

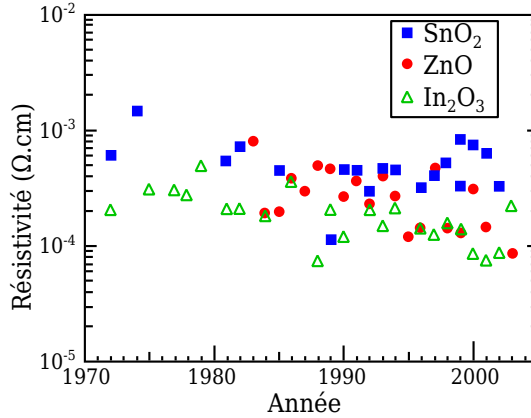


Figure I.10 – Evolution de la résistivité des films minces de SnO_2 , ZnO et In_2O_3 déposés sur substrat de verre (d'après [Minami 2005]).

I.3.1.d Dopage et transparence

Le dopage provoque deux changements dans le comportement optique du matériau. Ceux-ci sont illustrés sur la Figure I.11 qui présente les spectres de transmittance (fraction de lumière transmise) de TCO ayant différents niveaux de dopage.

Le premier effet est le décalage de la limite de transparence du semi-conducteur λ_g vers les courtes longueurs d'ondes. Ce phénomène est nommé effet Burstein Moss [Burstein 1954]. Il est dû à l'augmentation de l'énergie requise pour produire une transition électronique interbande. Cette énergie, pour un semi-conducteur dégénéré à 0 K, correspond à la différence entre l'énergie de Fermi et l'énergie la plus élevée de la bande de valence. L'augmentation de la densité de porteurs a pour effet d'augmenter l'énergie de Fermi, de ce fait λ_g diminue lorsque le niveau de dopage augmente. Dans ce cas, l'énergie correspondant à λ_g n'est plus E_g et est nommée largeur de bande interdite optique. Dans le cas de dopages importants, le seul remplissage des niveaux d'énergies de la bande de conduction ne suffit plus à décrire les variations de λ_g et la perturbation de la structure de bandes due aux interactions électrons-électrons et électrons-impuretés doit être prise en compte [Sanon 1991].

Le second phénomène inhérent au dopage du TCO est l'interaction des porteurs de charge avec les photons, qui est similaire à celle d'un métal. La réponse des porteurs à un champ électromagnétique se divise en deux domaines suivant la longueur d'onde des photons considérés. A faible longueur d'onde (mais $\lambda > \lambda_g$), le TCO se comporte comme un diélectrique et est transparent. Au contraire, à grande longueur d'onde, le TCO se comporte comme un métal et réfléchit ou absorbe la lumière. La longueur d'onde caractéristique de transition entre ces deux régimes est la longueur d'onde plasma λ_p , qui peut être calculée de la manière suivante (à condition que le temps moyen entre deux diffusions successives des porteurs τ soit tel que : $4\pi^2 c^2 \tau^2 \gg \lambda_p^2$) :

$$\lambda_p = \sqrt{\frac{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}{n_c e^2}} \quad (\text{I.12})$$

avec ε_0 la permittivité du vide, ε_∞ la constante diélectrique à haute fréquence et m^* la masse effective des porteurs. Le dopage permet d'augmenter n_c , ce qui décale λ_p vers les courtes longueurs d'onde et réduit la transparence du TCO dans le domaine des infrarouges, comme illustré sur la Figure I.11. Cette chute de transparence pour les photons de faibles énergies n'est pas forcément un inconvénient pour une application photovoltaïque. En effet, cela dépend de la réponse spectrale de l'absorbeur. Par exemple, les complexes

de ruthénium utilisés dans les cellules solaires à colorant n'absorbent pas les photons d'énergies inférieures à 1,7 eV (soit $\lambda > 730$ nm). Il n'est donc pas nécessaire que le TCO soit transparent dans cette gamme spectrale.

Pour les TCO fonctionnels, la longueur d'onde plasma est typiquement de 1 à 2 μm . Ainsi, le domaine de transparence d'un TCO, compris entre λ_g et λ_p , peut couvrir le proche UV, le visible et le proche infrarouge suivant le matériau utilisé et son dopage.

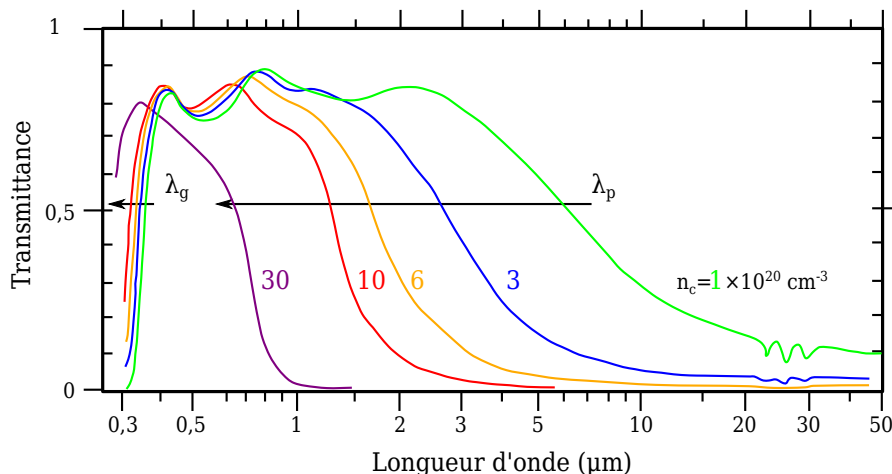


Figure I.11 – Evolution théorique du spectre de transmittance de films minces (épaisseur 200 nm) de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ suivant la densité de porteurs de charge (adapté de [Hamberg 1986]).

I.3.1.e Figure de mérite et choix d'un TCO

Le dopage augmente la conductivité mais réduit la transparence du film mince de TCO, ce qui implique la nécessité de faire un compromis entre conductivité et transparence. Il est d'usage d'avoir recours à une figure de mérite dont il faut maximiser la valeur afin de trouver le meilleur compromis. La figure de mérite la plus simple qui soit est définie par [Gordon 1996] :

$$\Phi_{tc} = \frac{\sigma}{\alpha} \quad (\text{I.13})$$

α étant le coefficient d'absorption de la couche mince moyenné dans la gamme de longueurs d'onde considérée. Les valeurs de cette figure de mérite sont reportées dans le tableau I.9 pour différents TCO. Il apparaît que le choix du matériau, mais aussi celui du dopant, est crucial afin d'atteindre le meilleur compromis entre transparence et conductivité.

TCO	ZnO:F	Cd_2SnO_4	ZnO:Al	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	$\text{SnO}_2:\text{F}$	ZnO:Ga	ZnO:B	$\text{SnO}_2:\text{Sb}$	ZnO:In
$\Phi_{tc} (\Omega^{-1})$	7	7	5	4	3	3	2	0,4	0,2

Tableau I.9 – Figure de mérite de quelques TCO d'après [Gordon 2000]. Ceux-ci ont été élaborés par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur sous pression atmosphérique excepté pour le Cd_2SnO_4 , obtenu par pulvérisation cathodique magnétron, et pour l'oxyde d'indium qui est un produit commercial.

Bien que la performance intrinsèque du matériau transparent et conducteur soit un critère important, celui-ci doit s'intégrer dans un dispositif plus complexe et d'autres critères doivent être pris en compte pour choisir le matériau le mieux adapté. Le Tableau I.10 donne un comparatif de différents matériaux transparents et conducteurs sur la base de certaines de leurs propriétés.

Propriété	Matériaux
Transparence la plus élevée	Cd ₂ SnO ₄ , ZnO:F
ρ la plus faible ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Ag(1,6), TiN(20), In ₂ O ₃ :Sn(100)
λ_p la plus élevée (μm)	ZnO:F(>2), SnO ₂ :F(>1,6)
λ_p la plus faible (μm)	Ag(0,4), TiN(0,7), In ₂ O ₃ :Sn(>1)
Meilleure résistance mécanique	TiN, SnO ₂ :F
Meilleure stabilité chimique	SnO ₂ :F
Stabilité thermique élevée (°C)	Cd ₂ SnO ₄ (>1100), TiN, SnO ₂ :F(<700)
Température de dépôt faible (°C)	Ag, In ₂ O ₃ :Sn, ZnO:B(200)
Le moins onéreux	SnO ₂ :F

Tableau I.10 – Comparaison des propriétés de matériaux transparents et conducteurs, adapté de [Gordon 2000]. Les parenthèses indiquent les valeurs typiques associées à chaque matériau.

Il apparaît que le SnO₂:F combine un nombre important de qualités requises pour la réalisation de cellules solaires à colorant telles que : un faible coût, une très bonne stabilité thermique, chimique et mécanique ainsi qu'un facteur de mérite correct. Par la suite, les caractéristiques de l'oxyde d'étain vont être présentées.

I.3.2 L'oxyde d'étain comme TCO

L'oxyde d'étain est associé à trois types d'applications majeures. La première est son utilisation au sein de détecteurs de gaz ou de molécules biologiques, comme l'ADN par exemple [Ryzhikov 2005]. La seconde consiste à l'utiliser comme catalyseur pour l'oxydation de gaz [Batzell 2005]. La troisième est l'utilisation de ce matériau comme oxyde transparent conducteur. C'est cette dernière application qui fera l'objet de cette partie.

L'oxydation de l'étain peut conduire à la formation de différents composés : l'oxyde stanneux (SnO), l'oxyde stannique (SnO₂) ainsi que Sn₂O₃ et Sn₃O₄. L'existence de ces différents composés est due à la valence multiple de l'étain qui peut valoir 2 ou 4. L'oxyde stannique est la forme la plus stable et la plus connue des oxydes d'étain. C'est également l'oxyde stannique qui est utilisé pour la réalisation de TCO.

I.3.2.a Propriétés physicochimiques de l'oxyde stannique

L'oxyde stannique cristallise dans le système tétragonal avec une structure de type rutile appelée cassitérite, dans laquelle les ions étain sont au centre des sites octaédriques formés par les ions oxygène, comme le montre la Figure I.12.

Les principales caractéristiques de l'oxyde stannique sont reportées dans le Tableau I.11. La largeur de bande interdite de l'oxyde stannique de 3,6 eV est particulièrement bien adaptée pour réaliser un matériau transparent au rayonnement solaire. Lorsque le matériau est dopé afin d'obtenir un TCO fonctionnel, la largeur de bande interdite optique est généralement supérieure à 4 eV [Sanon 1991].

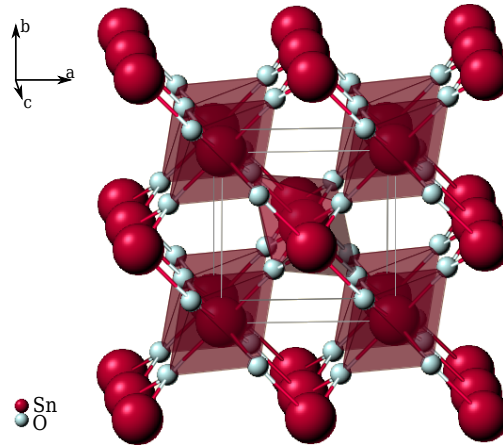


Figure I.12 – *Structure de l'oxyde stannique.*

Oxyde stannique	
Minéral	cassitérite
Structure cristalline	tétragonal, rutile
Paramètres de maille	$a=0,474 \text{ nm}$, $c=0,319 \text{ nm}$
Largeur de bande interdite	3,6 eV
Masse effective des électrons m^*	$\parallel c \ 0,23 m_e$, $\perp c \ 0,3 m_e$
Densité effective de la bande de conduction	$3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Constante diélectrique relative ϵ_r	$\parallel c \ 9,6$, $\perp c \ 13,5$
Densité	6,99
Point de fusion	1630 °C

Tableau I.11 – *Propriétés de l'oxyde stannique d'après [Ellmer 2001].*

I.3.2.b Dopage de l'oxyde stannique

Le dopage extrinsèque de l'oxyde stannique a été effectué avec une vingtaine d'éléments [Zebda 2007]. Les plus étudiés pour l'obtention de TCO sont Sb, F et Cl.

Lors d'un dopage Sb, l'antimoine(+V) se substitue à l'étain(+IV). A fort dopage, l'antimoine peut aussi être présent avec un degré d'oxydation (+III), il joue alors le rôle d'accepteur et compense en partie les porteurs libérés par Sb(+V) [Terrier 1995]. De plus, l'antimoine(+III) peut se ségréger en formant des mâcles chargées qui réduisent fortement la mobilité des porteurs [Messad 1994]. En outre, le dopage à l'antimoine provoque une coloration bleu noirâtre de la couche mince [Elangovan 2005] et réduit sa transparence comparativement à un dopage F [Shanthi 1982]. Le $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ présente par conséquent une figure de mérite relativement faible qui vaut 0,4.

Les dopages au chlore et au fluor sont similaires. L'élément halogène se substitue à l'oxygène, conduisant à la libération d'un porteur. L'incorporation de ces dopants favorise également l'apparition de mâcles. Contrairement au cas du dopage par l'antimoine, ces dernières ne sont pas chargées électriquement et ne perturbent pas la continuité du réseau de l'étain. Ainsi, l'effet des dopages au chlore et au fluor sur la mobilité des porteurs est moindre que dans le cas de l'antimoine. En outre, le dopage avec Cl ou F permet d'obtenir des couches plus transparentes que dans le cas d'un dopage Sb [Elangovan 2005]. Enfin, l'ion F^- a un rayon ionique de 0,133 nm proche de celui de l'ion oxygène (0,132 nm)

[Agashe 1996], ce qui permet d'incorporer le fluor sans perturber le réseau cristallin de l'oxyde stannique. A l'opposé, l'ion Cl^- présente un rayon ionique plus important (0,181 nm [Messad 1994]), ce qui limite l'incorporation du chlore en substitution de l'oxygène. De ce fait, la conductivité de $\text{SnO}_2\text{:Cl}$ est généralement inférieure à celle de $\text{SnO}_2\text{:F}$ [Stjerna 1994]. Le dopage F est donc préféré pour la réalisation de TCO, puisque le $\text{SnO}_2\text{:F}$ combine à la fois une bonne conductivité et une bonne transparence. Il présente ainsi une meilleure figure de mérite que le $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ (Tableau I.9 page 40), bien que les résistivités obtenues avec ces deux dopages soient similaires (Figure I.13).

I.3.2.c Méthode d'élaboration de l'oxyde stannique

L'élaboration de l'oxyde stannique sous forme de couches minces peut être effectuée en employant diverses méthodes : la pulvérisation réactive [Jager 1998], l'évaporation flash [Manifacier 1977], l'évaporation par faisceau d'électrons [Shokr 2000], l'ablation par laser pulsé [Prins 1998], le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur [Ghoshtagore 1978], le dépôt de couches atomiques [Heo 2010], la pyrolyse d'aérosol [Agashe 2009], le dépôt sol-gel par trempage-retrait [Terrier 1995] et le dépôt à la tournette de précurseurs polymérisés [Giraldi 2004]. Pour la synthèse de l'oxyde stannique comme TCO, la pulvérisation et la pyrolyse d'aérosol sont les deux techniques les plus communes. La résistivité des couches obtenues par ces différentes techniques de dépôt est reportée sur la Figure I.13. D'après les valeurs reportées sur celle-ci, il apparaît que la pyrolyse d'aérosol permet d'obtenir les plus faibles résistivités aussi bien pour un dopage fluor qu'antimoine. La valeur moyenne de résistivité reportée avec cette méthode est de $5 \cdot 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ et dans de rares cas, la résistivité est inférieure à $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ [Agashe 1988], [Rajpure 2000].

Le choix de la méthode de dépôt de l'oxyde stannique s'est donc porté sur la pyrolyse d'aérosol, qui est abordée en détails dans le prochain chapitre. Le dopage au fluor a été préféré en raison de la meilleure transparence obtenue avec le $\text{SnO}_2\text{:F}$ comparée à celle du $\text{SnO}_2\text{:Sb}$.

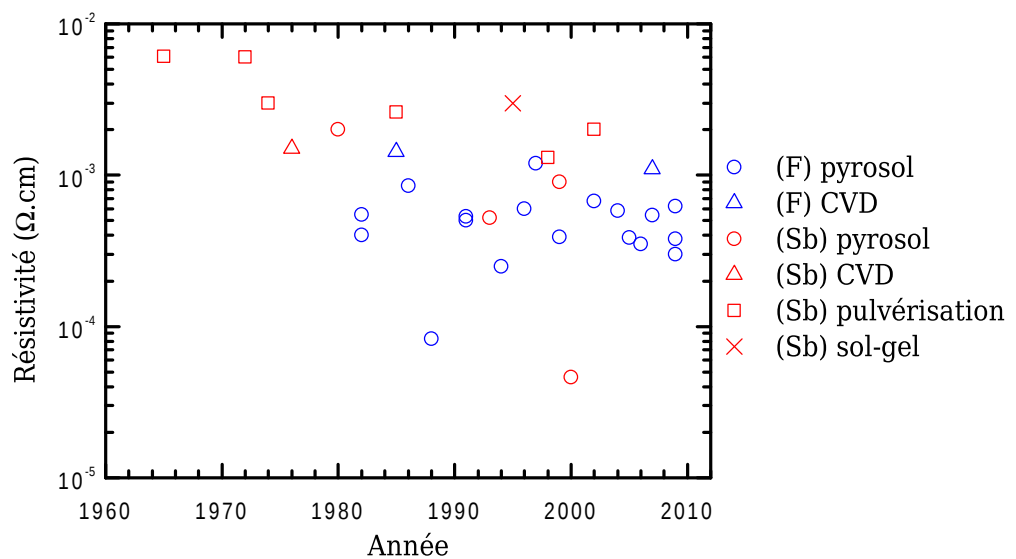


Figure I.13 – *Compilation de la résistivité de films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ et $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ obtenus à l'aide de diverses méthodes d'élaboration d'après la littérature. (pyrosol : pyrolyse d'aérosol et CVD : dépôt chimique à partir d'une phase vapeur).*

I.4 Conclusion

Lors d'une première partie, la structure d'une cellule solaire à colorant ainsi que le mécanisme de conversion photovoltaïque dans ce type de cellule ont été présentés. L'axe de travail envisagé est la modification de la morphologie de la photoanode.

En effet, l'étude bibliographique réalisée montre qu'une photoanode composée de nanoparticules frittées, couramment utilisée pour la fabrication des cellules solaires à colorant, n'est pas idéale.

L'emploi de nanofils permet d'obtenir un écart de cinétique plus important entre le transport des électrons dans l'oxyde semi-conducteur nanostructuré et leur recombinaison avec un accepteur de l'électrolyte. Bien qu'à l'heure actuelle, la surface développée par les photoanodes réalisées à partir de nanofils reste inférieure à la surface développée par les photoanodes composées de nanoparticules, un compromis intéressant peut être obtenu en combinant les deux structures au sein de photoanodes composites.

L'oxyde de zinc a été choisi pour la réalisation de ces structures, car ce matériau permet d'obtenir de nombreuses morphologies de cristaux nanométriques. De plus, ses propriétés de transports sont supérieures à celles du TiO_2 anatase qui constitue l'oxyde semi-conducteur de référence pour la réalisation de photoanode. En revanche, la réalisation de cellules solaires à colorant à partir de l'oxyde de zinc souffre du manque de colorants adaptés spécifiquement à cet oxyde.

La principale méthode de synthèse des nanofils d'oxyde de zinc envisagée est le dépôt chimique à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur, en effet cette technique permet un contrôle de la morphologie des nanofils. En parallèle, le dépôt de nanofils d'oxyde de zinc en solution aqueuse sera effectué pour offrir un point de comparaison entre les deux techniques de croissance. Les structures composites seront réalisées par la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc directement à la surface des nanofils par dépôt en solution non aqueuse, de manière à obtenir une connexion électrique convenable entre les nanoparticules et les nanofils.

La synthèse des nanofils d'oxyde de zinc par dépôt chimique à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur sera effectuée sans catalyseur (approche auto-induite) pour éviter la contamination de la surface de l'oxyde. Cette méthode nécessite un contrôle des propriétés du substrat. C'est pourquoi une partie du présent travail portera sur l'étude du contact transparent conducteur. D'après l'étude bibliographique, il ressort que le $\text{SnO}_2\text{:F}$ élaboré par pyrolyse d'aérosol est un matériau qui offre à la fois les propriétés optiques et électriques requises.

La suite du manuscrit sera consacrée à l'étude des différents matériaux élaborés, à savoir des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$, des nanofils de ZnO et des structures composites de ZnO . Enfin, l'intégration de ces matériaux au sein de cellules solaires à colorant sera abordée. Dans un premier temps les méthodes d'élaboration de ces oxydes, la réalisation des cellules solaires ainsi que les techniques qui ont permis leur caractérisation vont être présentées lors du prochain chapitre.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

Sommaire

II.1 Synthèses d'oxydes	46
II.1.1 Dépôt d'oxyde stannique par pyrolyse d'aérosol	46
II.1.2 Dépôt MOCVD de nanofils de ZnO	54
II.1.3 Dépôt chimique en solution de nanofils d'oxyde de zinc	59
II.1.4 Dépôt chimique en solution non aqueuse de nanoparticules d'oxyde de zinc	61
II.2 Réalisation de cellules solaires à colorant	62
II.2.1 Montage de la cellule	62
II.2.2 Constituants d'une cellule	63
II.2.3 Les différentes morphologies des photoanodes	64
II.3 Techniques de caractérisation	65
II.3.1 Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques	65
II.3.2 Spectroscopie UV-Vis-nIR	68
II.3.3 Mesures électriques sur couches minces	78
II.3.4 Caractérisations des cellules solaires à colorant	80
II.4 Conclusion	87

Ce chapitre présente dans une première partie, les techniques de dépôts chimiques utilisées pour la croissance d'oxyde stannique sous forme de couches minces et d'oxyde de zinc sous différentes formes nanostructurées. Dans une seconde partie, la réalisation des cellules solaires à colorant est détaillée. Dans une troisième partie, les différentes techniques de caractérisations des propriétés physicochimiques, structurales ou morphologiques des oxydes synthétisés sont décrites. Les mesures effectuées sur les cellules solaires réalisées à partir de ces matériaux sont également exposées.

II.1 Synthèses d'oxydes

II.1.1 Dépôt d'oxyde stannique par pyrolyse d'aérosol

La pyrolyse d'aérosol est une technique de synthèse de couches minces relativement simple et peu coûteuse, puisque le dépôt est effectué à pression atmosphérique et à une température proche de 400 °C dans le cas de l'oxyde stannique. La composition chimique et structurale des couches minces obtenues reste de bonne qualité malgré l'aspect rudimentaire de la méthode de synthèse, ce qui fait de cette technique une bonne candidate pour l'élaboration de cellules solaires à bas coûts. En outre, cette méthode de dépôt est déjà utilisée à grande échelle dans l'industrie et comme aucun vide n'est nécessaire, le dépôt peut être réalisé en continu.

II.1.1.a Principe de dépôt par pyrolyse d'aérosol

Cette technique consiste à envoyer de fines gouttelettes (aérosol) d'une solution de précurseurs contenant les éléments que l'on souhaite déposer sur un substrat chauffé, afin d'activer thermiquement les réactions chimiques qui vont produire le composé désiré. La morphologie de la couche mince est fortement affectée par la manière dont le précurseur arrive à la surface du substrat. Selon la température du substrat, le gradient de température à la surface du substrat, la nature des espèces de la solution, la taille et la vitesse des gouttelettes de l'aérosol, le processus de pyrolyse peut avoir lieu de différentes façons. La Figure II.1 présente schématiquement l'évolution d'une gouttelette de solution de précurseur pour différentes températures :

- Pour une température faible, la gouttelette arrive sous forme liquide à la surface du substrat. Le solvant se vaporise et le précurseur précipite, puis se décompose sous forme solide.
- Pour une température modérée, le solvant se vaporise avant contact avec le substrat et le précurseur arrive sous forme solide à la surface de celui-ci.
- Pour une température moyenne, le solvant se vaporise, le précurseur se sublime ou fond, puis se vaporise et arrive en phase gazeuse à la surface du substrat avant de réagir. Dans ce cas, on est en régime de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (chemical vapor deposition ou CVD).
- Pour une température élevée, la réaction chimique se produit en phase gazeuse pour former des particules, qui peuvent se déposer sur le substrat.

Dans le cas de dépôts de couches minces transparentes conductrices, on cherchera à se placer dans le régime de CVD, puisque c'est celui qui permet d'obtenir la meilleure morphologie et une bonne adhérence de la couche sur le substrat. C'est pourquoi la pyrolyse d'aérosol est parfois appelée dépôt chimique à partir d'une phase vapeur à pression atmosphérique (atmospheric pressure chemical vapor deposition ou APCVD) ou encore dépôt chimique à partir d'une phase vapeur par le biais d'aérosol (aerosol assisted chemical vapor deposition ou AACVD).

Avant de réaliser la pyrolyse proprement dite, il faut générer l'aérosol à partir d'une solution liquide. Trois techniques peuvent être utilisées à cette fin :

- La pulvérisation pneumatique
- La pulvérisation électrostatique
- La pulvérisation ultrasonore (utilisée lors de cette étude).

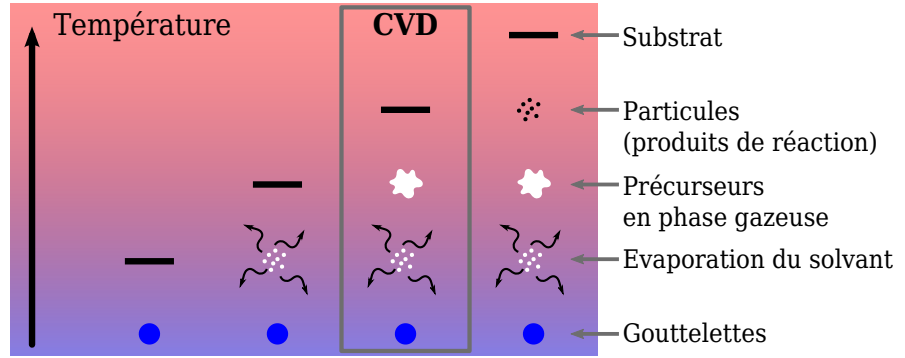


Figure II.1 – Représentation schématique de l'évolution de l'aérosol en fonction de sa température [Viguie 1975].

La pulvérisation pneumatique consiste à faire passer le liquide sous pression à travers une buse. Le jet étroit se divise en gouttelettes.

La pulvérisation électrostatique consiste à charger la solution à l'aide d'un capillaire porté à un potentiel élevé. En face de ce dernier est placée une plaque percée reliée à la masse. Le liquide se divise sous l'effet des forces électrostatiques.

La pulvérisation ultrasonore présente plusieurs avantages dans le cadre d'un dépôt par pyrolyse. Tout d'abord, la vitesse des gouttelettes est faible, de l'ordre de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ [Qi 2008]. Ainsi, les changements d'états du solvant et des précurseurs ont le temps de se produire avant d'atteindre le substrat. De plus, cette méthode permet d'obtenir un diamètre de gouttes bien défini et monodisperse, ce qui assure un mécanisme de dépôt identique pour chaque gouttelette. Le principe de pulvérisation ultrasonore est le suivant : des ultrasons sont générés dans la solution de précurseurs, ils produisent alors des oscillations de la surface libre de la solution, appelées ondes de capillarité. Celles-ci sont instables et ont tendance à s'amplifier, jusqu'à la rupture du film et la formation d'une gouttelette, comme présentée sur la Figure II.2.

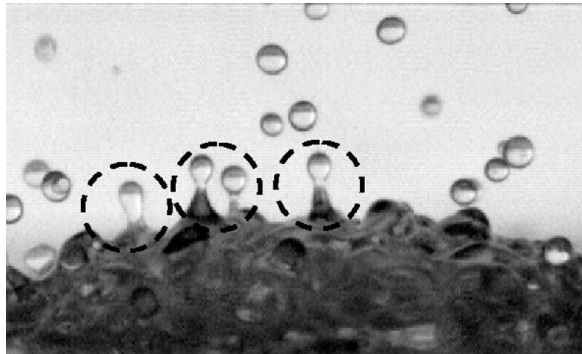


Figure II.2 – Illustration de l'instabilité des ondes de capillarité [Vukasinovic 2007].

Le diamètre moyen des gouttelettes d_g est proportionnel à la longueur d'onde λ_{oc} de l'onde de capillarité. Il a été établi expérimentalement [Lang 1962] que :

$$d_g = 0,34 \lambda_{oc} = 0,34 \left(\frac{8\pi\zeta_s}{\rho_s f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II.1})$$

où ζ_s est la tension de surface de la solution, ρ_s sa masse volumique et f la fréquence d'excitation. Une solution de méthanol ($\zeta_s = 22,7 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\rho_s = 790 \text{ kg.m}^{-3}$) et une fréquence

de travail de 793 kHz ont été utilisées. Dans ce cas, le diamètre moyen de gouttelettes vaut 3,6 μm , si l'on admet que les précurseurs utilisés n'ont pas d'effet surfactant.

La pulvérisation a lieu au-delà d'une amplitude seuil de vibration du transducteur piézoélectrique. Celle-ci dépend de f , λ_{oc} et de la viscosité de la solution [Lierke 1967].

II.1.1.b Description du réacteur

Le réacteur de pyrolyse utilisé lors de cette étude est schématisé à la Figure II.3. Il est constitué de deux parties distinctes : la zone de pulvérisation et la zone de pyrolyse.

La partie principale de la première zone est le pot de pulvérisation ① (voir Figure II.3), qui sert à générer l'aérosol ② à partir d'une solution de précurseurs ③. Ce pot est une pièce de verre cylindrique, munie d'une arrivée basse ④ qui permet de le remplir à moitié avec la solution de précurseurs. Une arrivée haute ⑤ permet d'injecter le gaz porteur qui va transporter l'aérosol depuis la zone de pulvérisation vers la zone de pyrolyse. Comme on souhaite déposer un oxyde, on utilise de l'air purifié à la fois comme gaz porteur et comme source d'oxygène. Le débit d'air est ajusté à 6,75 $\ell.\text{min}^{-1}$ à l'aide d'un débitmètre à bille ⑥. Une céramique piézo-électrique ⑦ est placée au fond du pot. Elle est utilisée comme transducteur pour générer des ultrasons dans la solution. Un générateur électrique haute fréquence ⑧ permet d'ajuster à la fois la tension (0–80 V) et la fréquence (725–850 kHz) du signal envoyé à la céramique. Pour obtenir une pulvérisation optimale, la fréquence de travail de la céramique doit être accordée avec une fréquence de résonance du volume de solution (793 kHz). Pour conserver cette valeur constante au cours du dépôt et ainsi assurer un débit de pulvérisation contrôlé, il faut que le remplissage du pot soit constant. A cette fin, on utilise une burette à niveau constant ⑨. Pour comprendre son fonctionnement, il suffit d'imaginer une bouteille remplie et retournée au-dessus d'une bassine d'eau. Tant que le goulot est immergé, rien ne se produit. Si le niveau de la bassine descend plus bas que le goulot, alors une bulle d'air remonte dans la bouteille et de l'eau descend dans la bassine jusqu'à ce que le niveau de celle-ci remonte au niveau du goulot.

Une fois l'aérosol produit, celui-ci est transporté vers la zone de pyrolyse à travers un tube en verre ⑩ de 26 mm de diamètre et de 70 cm de long, ce qui permet d'homogénéiser l'aérosol. Ce tube est terminé par une buse ⑪ de section rectangulaire (4,7×125 mm²) dont l'extrémité est située à 15 mm sous une plaque chauffante ⑫. Cette plaque est mobile (vitesse 2,14 cm.s⁻¹, amplitude de translation 15 cm), ce qui permet de produire un dépôt homogène sur une surface de 10×12 cm². Le système de chauffage résistif permet d'atteindre des températures élevées, mais celle-ci doit être limitée à 480 °C (température de surface du substrat), pour ne pas endommager la plaque chauffante et éviter la combustion du solvant (méthanol). Le substrat ⑬ est plaqué sous la plaque chauffante par de fines lames d'acier en flexion afin d'assurer un bon contact thermique. L'avantage de placer le substrat en position renversée est de limiter l'incorporation de particules dans la couche mince déposée. Ces particules peuvent provenir de réactions en phase homogène du précurseur ou se détacher des parois des éléments de verrerie. L'incorporation de particules dans la couche dégraderait les propriétés électriques et optiques de cette dernière.

Les produits secondaires de réaction et le solvant sont évacués par aspiration à l'aide d'un tube situé au-dessus de la plaque chauffante, dont l'extrémité est dans l'axe de la buse pour symétriser l'écoulement de l'aérosol. La dépression au niveau de la sortie des gaz de l'enceinte de pyrolyse est fixée à 1,8 mm d'eau, soit 17,7 Pa par rapport à l'extérieur, celle-ci étant mesurée à l'aide d'un manomètre différentiel ⑭.

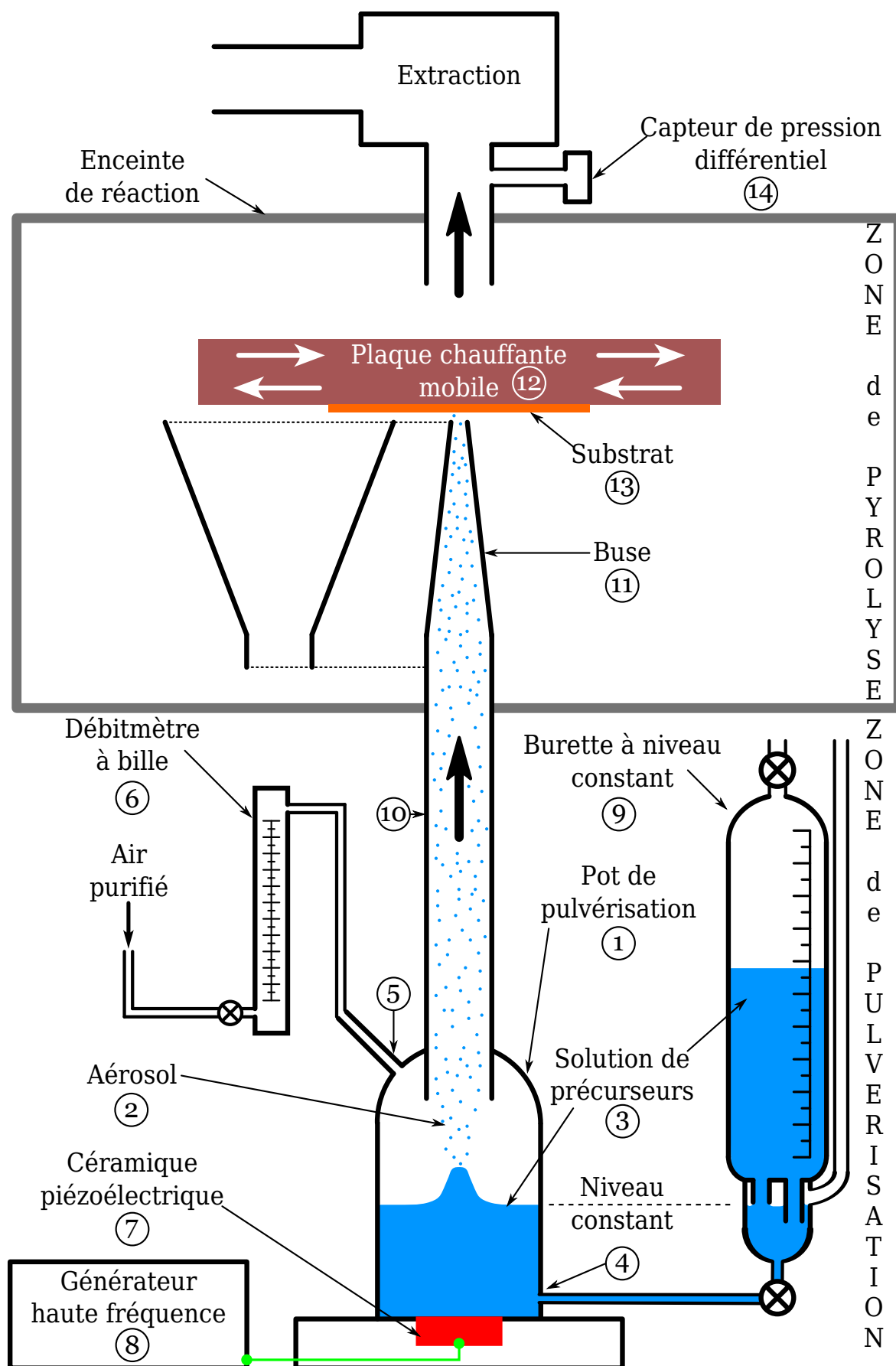


Figure II.3 – Schéma du réacteur de pyrolyse.

II.1.1.c Réglage du système de pulvérisation

Lors du dépôt, une légère dérive du débit de solution pulvérisée se produit. Pour compenser cet effet, il faut augmenter la tension d'alimentation de la céramique au cours du temps. Cette dérive est due à une variation de température de la solution dans le pot en fonction des conditions expérimentales. En effet, les ultrasons chauffent la solution, tandis que le flux d'air utilisé comme gaz porteur la refroidit, comme on peut le voir sur la Figure II.4. La variation du débit de solution pulvérisée est aussi causée par une dérive du signal du générateur haute fréquence qui alimente le transducteur. Afin de limiter cet effet et de stabiliser le débit de pulvérisation, la procédure suivante a été adoptée : avant dépôt, la puissance du transducteur est ajustée à une valeur inférieure à celle de dépôt, juste avant qu'il y ait génération de l'aérosol (c'est-à-dire une puissance inférieure à 1,5 u.a.¹) pendant 20 min.

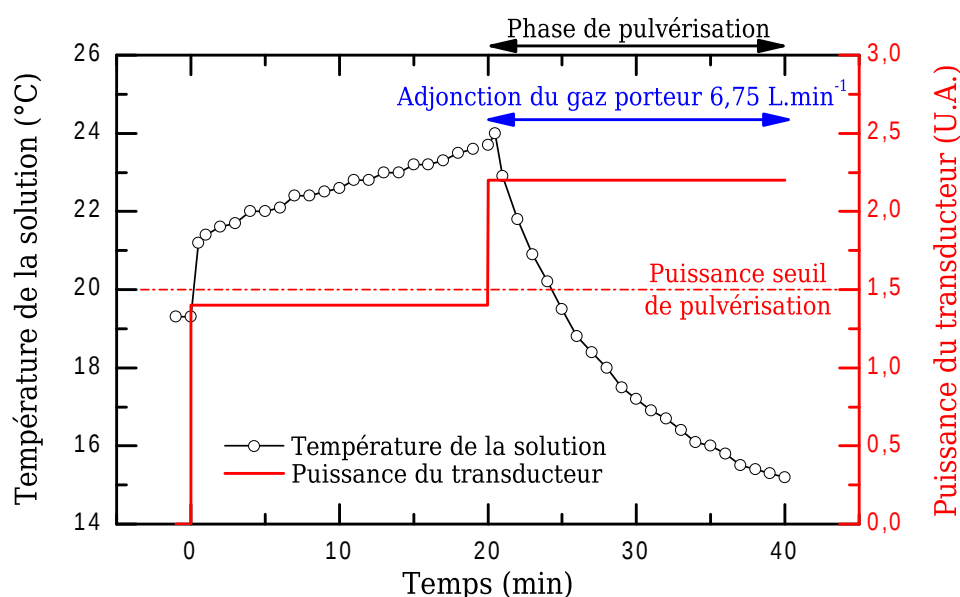


Figure II.4 – Évolution de la température de la solution (5mm sous la surface) en fonction des différentes conditions expérimentales avant et pendant le dépôt (commencé à 20min).

II.1.1.d Solution de précurseurs

Les précurseurs utilisés doivent pouvoir se décomposer à la surface du substrat conformément au processus de CVD décrit par la Figure II.1. Le fluorure d'ammonium (NH_4F) a été utilisé comme précurseur de fluor, afin de réaliser un dopage de type n de l'oxyde stannique ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Les précurseurs d'étain choisis pour cette étude sont le chlorure d'étain penta-hydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et le dibutyldiacétate d'étain (DDSn) de formule $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. Ces deux précurseurs présentent deux avantages : leur faible coût et leur compatibilité avec les caractéristiques techniques du réacteur de pyrolyse, notamment leur température de décomposition suffisamment basse, comme le montre la Figure II.5. Cette dernière présente l'analyse thermogravimétrique des solutions de ces précurseurs. Le chlorure d'étain se décompose de 125 à 300 °C. Quant au DDSn, il n'est pas totalement décomposé jusqu'au-delà de 300 °C, il reste encore environ 40 % de la

1. u.a. : unité arbitraire.

masse initiale de précurseur [Laurent 1997]. Le DDSn est un précurseur organométallique qui permet de réaliser des couches minces non dopées en l'absence de fluor. Ceci n'est pas possible avec le chlorure d'étain, car le chlore dope l'oxyde stannique en se substituant à l'oxygène. Les principales caractéristiques des précurseurs sont reportées dans le Tableau II.1

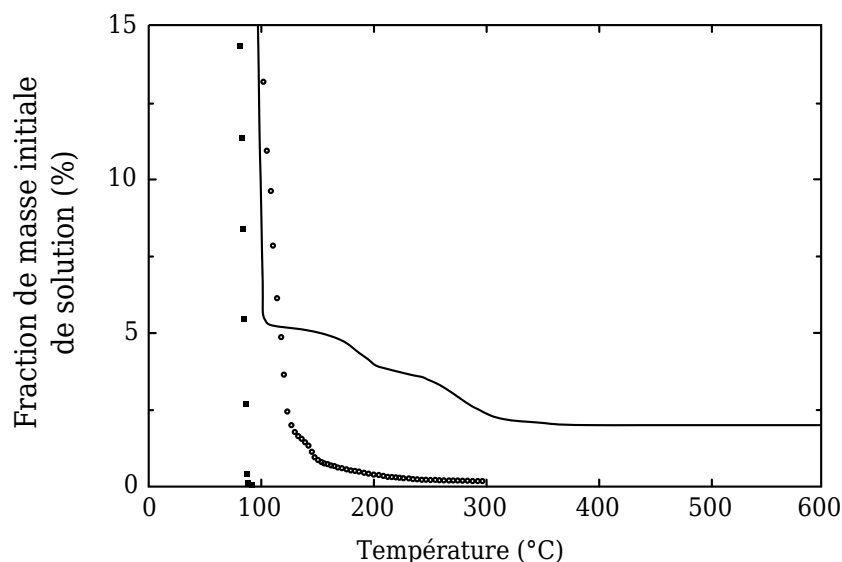


Figure II.5 – Analyse thermogravimétrique des solutions de précurseur d'étain ($C_{Sn} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) : méthanol seul (■), chlorure d'étain (○), DDSn (—) [Laurent 1997].

	Température de décomposition (°C)	Température de vaporisation (°C)	Température de fusion (°C)	Pureté (%)	Référence Sigma Aldrich
SnCl₄ • 5 H₂O	125–300	Non donnée	56	98	14550
DDSn	>150	142–145 sous 1333 Pa	7–10	Non donnée	290890
NH₄F	100	Décomposition avant vaporisation	Décomposition avant fusion	≥ 98 %	216011

Tableau II.1 – Caractéristiques des précurseurs d'étain et de fluor.

Le choix du solvant est un critère important lors de la préparation d'une solution de précurseurs. Il doit présenter les propriétés suivantes :

- Dissoudre les précurseurs jusqu'à des concentrations d'au moins $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, car pour des concentrations inférieures, la vitesse de dépôt devient très faible.
- Se vaporiser à une température inférieure à celle de sublimation ou de vaporisation des précurseurs, et ce pour permettre le mécanisme réactionnel de CVD tel que présenté à la Figure II.1 page 47.
- Pouvoir être pulvérisé par ultrasons, c'est-à-dire avoir une faible tension de surface.

Le méthanol a été utilisé comme solvant, ses principales propriétés sont données dans le Tableau II.2. Il présente un pouvoir de solvation supérieur à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ pour les trois précurseurs utilisés. De plus, les solutions réalisées sont stables pendant plusieurs semaines. Comme les autres alcools, il présente une faible tension de surface, ce qui facilite sa pulvérisation. En outre, sa température de vaporisation est très faible ($64,5^\circ\text{C}$), ce qui assure une vaporisation totale de celui-ci avant l'arrivée à la surface du substrat. Néanmoins, il présente deux désavantages. Le premier est un point d'auto-inflammation à 464°C , qui limite la température maximale à laquelle le dépôt peut être envisagé. Le second est sa toxicité élevée pour l'homme. Enfin, le méthanol utilisé doit comporter le moins d'impuretés métalliques possible car celles-ci peuvent dégrader les propriétés électriques du dépôt. Des tests ont été effectués avec deux fournisseurs différents : VWR Prolabo référence 20847 et Carl Roth référence 4627. Bien que le titre du premier soit inférieur (respectivement 99,8 % et 99,9 %), il présente jusqu'à 10 fois moins d'impuretés métalliques suivant la nature du métal. Ainsi, les couches minces réalisées avec celui-ci présentent des résistivités inférieures de 30 %.

Méthanol	
Masse volumique	$790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Tension de surface	$22,70 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$
Viscosité	$5,84 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Température d'ébullition	$64,5^\circ\text{C}$
Point d'auto-inflammation	464°C

Tableau II.2 – *Caractéristiques du méthanol utilisé*

Le protocole de préparation des solutions de précurseurs est le suivant :

- Le précurseur d'étain est ajouté en premier dans une fiole. Sa concentration dans la solution finale est de $0,16 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.
- La fiole est remplie au $\frac{3}{4}$ avec du méthanol, puis la solution est agitée sans chauffage jusqu'à ce qu'elle devienne claire (24 h).
- Le fluorure d'ammonium est introduit en quantité variable dans la solution.
- La fiole est complétée avec du méthanol, puis la solution est agitée sans chauffage jusqu'à dissolution complète du fluorure d'ammonium (24 h).

Les solutions de précurseurs ainsi obtenues sont claires et restent stables pendant plusieurs semaines.

II.1.1.e Substrats utilisés pour la pyrolyse

Le réacteur permet de réaliser des dépôts sur n'importe quel substrat d'épaisseur constante, pourvu que celui-ci puisse résister à la température de dépôt. Le verre Corning 1737 sous forme de lame de $75 \times 25 \times 1,1 \text{ mm}^3$ a été utilisé comme substrat. Sa transmittance est supérieure à 90 % pour des longueurs d'onde comprises entre 380 et 2600 nm. C'est un borosilicate d'alumine qui contient très peu d'alcalins par rapport à un verre classique. En effet, les alcalins diffusant facilement, ils s'incorporent dans la couche mince d'oxyde stannique et dégradent les propriétés électriques de celle-ci. C'est pourquoi ce type d'éléments est à proscrire dans le cadre de synthèse d'oxydes transparents conducteurs. Une autre particularité de ce verre est qu'il peut supporter une température élevée,

puisque son point de ramollissement est de 975 °C. Avant utilisation, les substrats sont nettoyés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 15 min, puis dans un bain d'isopropanol bouillant pendant 15 min et enfin, ils sont séchés sous flux d'argon.

II.1.1.f Conditions de dépôt et paramètres étudiés

Certains paramètres expérimentaux ont été fixés en s'appuyant sur des travaux antérieurs [Zebda 2007], ceux-ci sont reportés dans le Tableau II.3. A l'inverse, l'influence des paramètres de dépôt reportés dans le Tableau II.4 sur les propriétés électriques, optiques et structurales des couches minces d'oxyde stannique a été étudiée. Ainsi, un jeu de paramètres optimaux a été déterminé et est reporté dans le Tableau II.5. Ce dernier permet de synthétiser des couches d'une résistance carrée de 8–15 Ω et d'une transmittance supérieure à 80 % dans le domaine visible (effets du substrat inclus). Ces conditions de dépôt ont été utilisées de manière standard pour l'élaboration des couches destinées à la synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc et à la réalisation de cellules solaires, qui vont être abordées ensuite.

Paramètres de dépôt fixés	
[Sn] de la solution	0,16 mol. ℓ^{-1}
Débit de gaz porteur	6,75 ℓ .min $^{-1}$
Dépression dans la zone de pyrolyse	17,7 Pa
Distance buse-plaque chauffante	15 mm

Tableau II.3 – Paramètres de dépôt fixés et leurs valeurs.

Paramètres de dépôt étudiés	
Durée	1,6–32 min
Température du substrat	300–480 °C
Débit de solution pulvérisée	0,5–2 ml.min $^{-1}$
[F]/([Sn]+[F]) de la solution	0–0,64
Nature du précurseur d'étain	SnCl ₄ •5 H ₂ O ou DDSn

Tableau II.4 – Paramètres de dépôt étudiés et leurs gammes de variation respectives.

Paramètres de dépôt optimisés	
Durée	16 min
Température du substrat	420 °C
Débit de solution pulvérisée	1,25 ml.min $^{-1}$
[F]/([Sn]+[F]) de la solution	0,20
Nature du précurseur d'étain	SnCl ₄ •5 H ₂ O

Tableau II.5 – Paramètres standard de dépôt utilisés pour la synthèse des couches de SnO₂:F utilisées pour l'élaboration des cellules solaires.
L'optimisation de ces paramètres est présentée au Chapitre III.

II.1.2 Dépôt MOCVD de nanofils de ZnO

Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur par injections pulsées d'un précurseur organométallique (PIMOCVD ou MOCVD) a été utilisé pour la croissance de nanofils d'oxyde de zinc, notamment sur les couches minces polycristallines d'oxyde stannique dont l'élaboration est décrite précédemment.

II.1.2.a Principe de dépôt CVD

Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur consiste à former un composé solide sur une surface à partir de réactifs (précurseurs) gazeux. Une illustration du procédé est donnée à la Figure II.6. Les processus mis en jeu sont multiples et peuvent être décomposés de la façon suivante :

1. Obtention de précurseurs à l'état gazeux
2. Transport des précurseurs vers le substrat (convection)
3. Passage des réactifs à travers la couche limite (diffusion)
4. Réactions chimiques en phase gazeuse
5. Adsorption des précurseurs ou produits à la surface du substrat
6. Réactions chimiques à la surface du substrat et formation du dépôt
7. Diffusion des atomes ou molécules adsorbés sur la surface du substrat
8. Désorption des produits secondaires de réaction ou des précurseurs
9. Évacuation des produits secondaires de réaction
10. Nucléation et croissance

Certaines de ces étapes peuvent ne pas avoir lieu ou se produire dans un ordre différent, selon la nature et la concentration des espèces mises en jeu, les champs de température et de vitesse dans la phase gazeuse et à la surface du dépôt, ainsi que de la pression dans la zone de réaction.

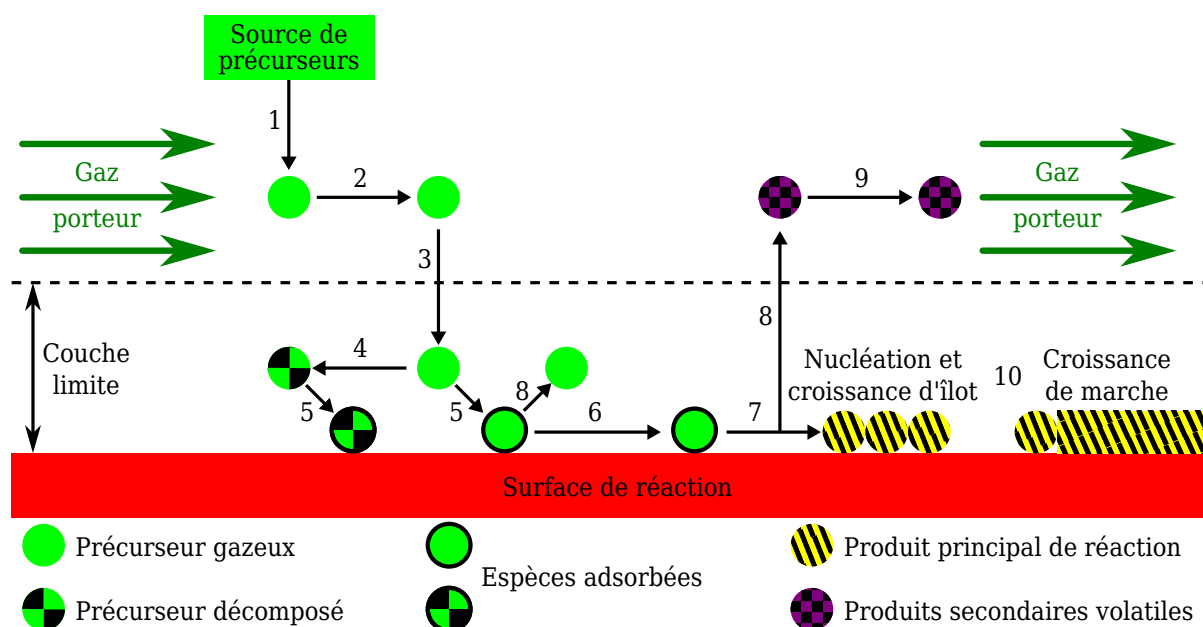


Figure II.6 – Représentation schématique des différentes étapes se produisant lors d'un dépôt chimique en phase vapeur (adapté de [Jensen 1991]).

II.1.2.b Dispositif expérimental de PIMOCVD

Un réacteur vertical à parois chaudes couplé à un système de vaporisation des précurseurs a permis de réaliser la croissance de nanofils d'oxyde de zinc. Les Figures II.7 et II.8 présentent le réacteur tel qu'il a été utilisé lors de cette étude.

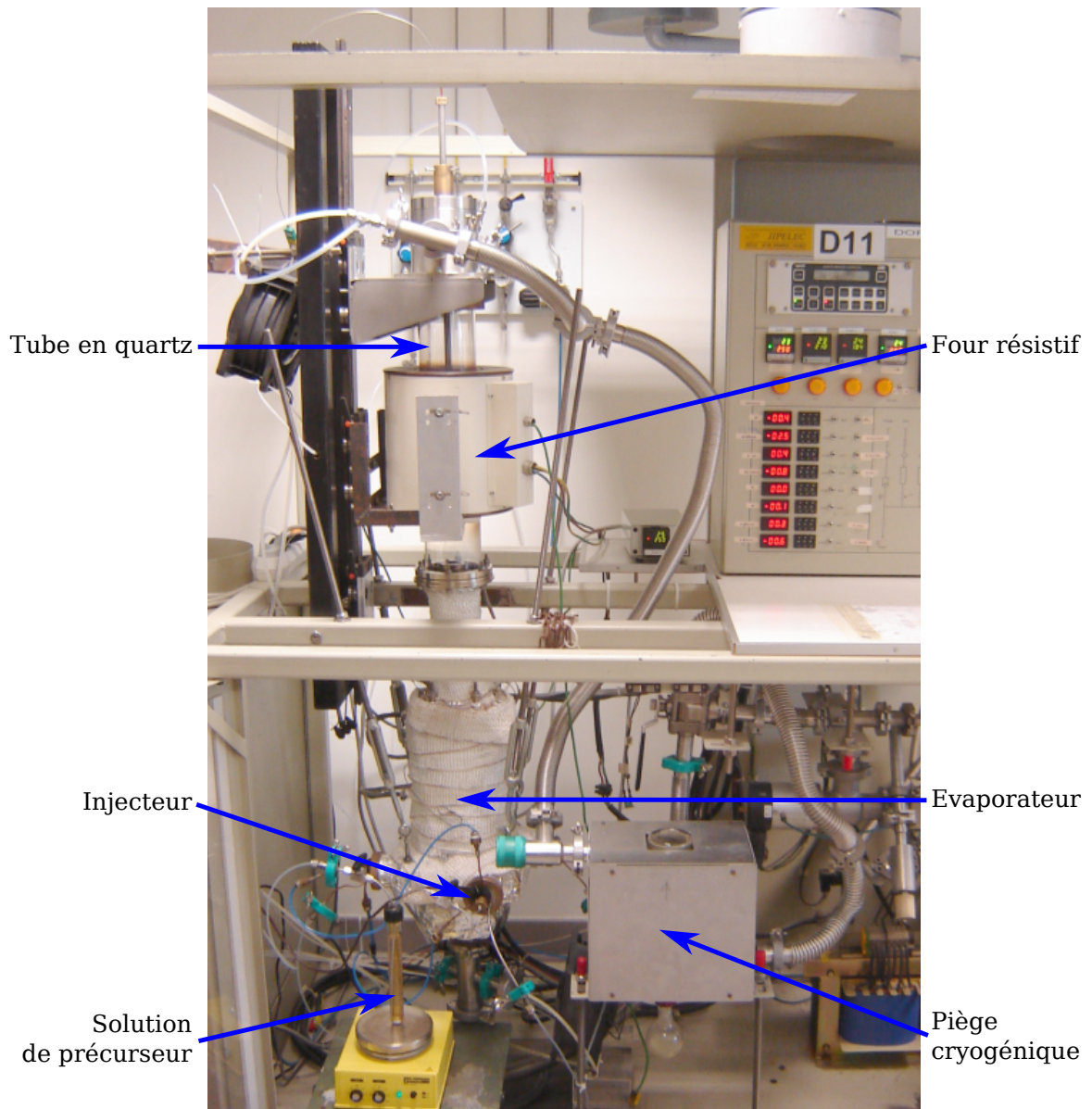


Figure II.7 – Photographie du réacteur de MOCVD.

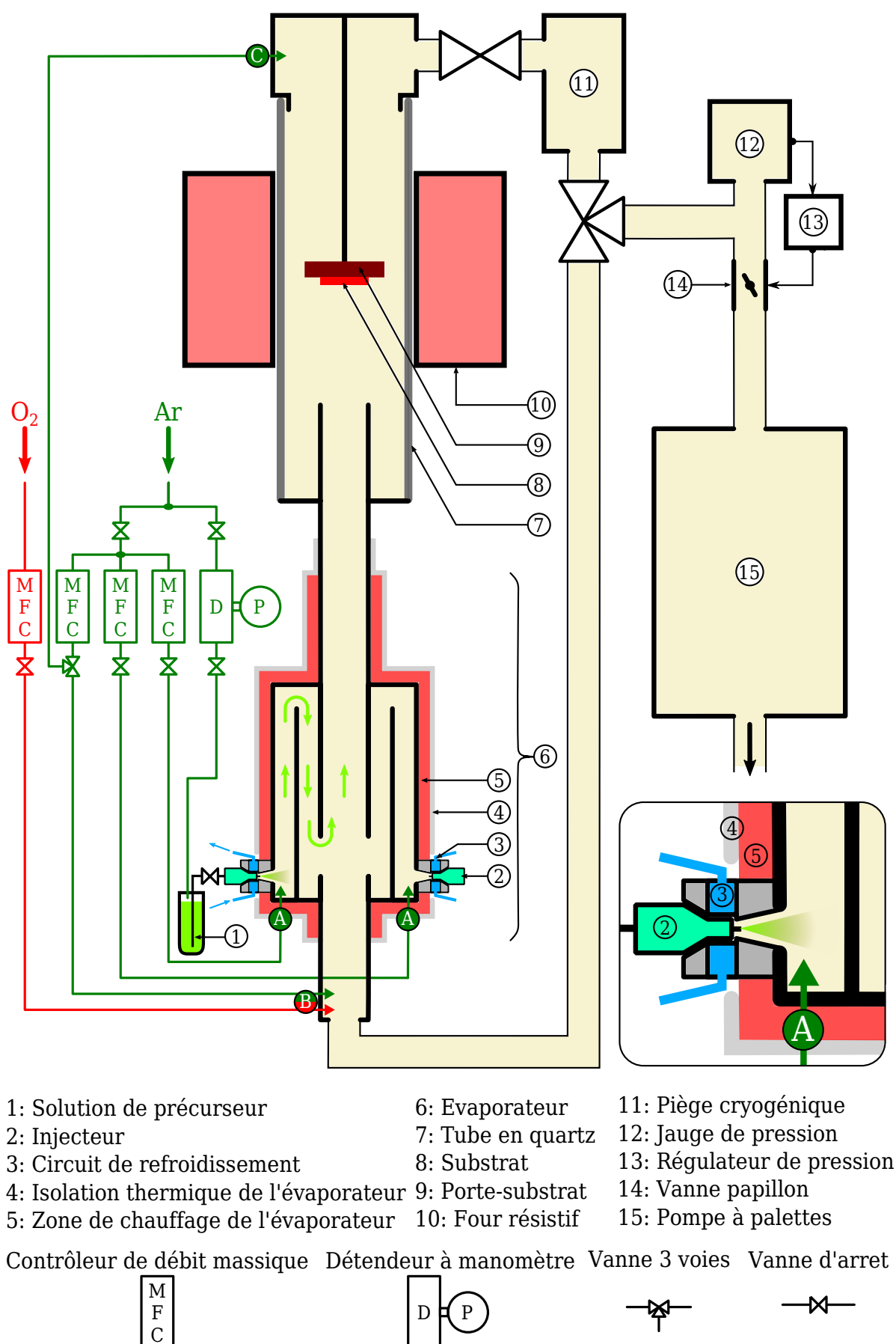


Figure II.8 – Schéma du réacteur de MOCVD.

Comme présenté sur la Figure II.8, une solution liquide de précurseur ① est pressurisée à une pression relative de 1,2 bar par de l'argon. Elle est ensuite pulvérisée sous forme de microgouttelettes à l'aide d'un injecteur ②, tel que le montre la Figure II.9. Le temps et la fréquence d'ouverture de l'injecteur sont contrôlés par l'intermédiaire d'une interface Labview. Ces paramètres peuvent être choisis dans des gammes de 0,5 à 5 ms et de 0 à 10 Hz respectivement. Les microgouttelettes sont injectées dans un évaporateur ⑥ porté à une

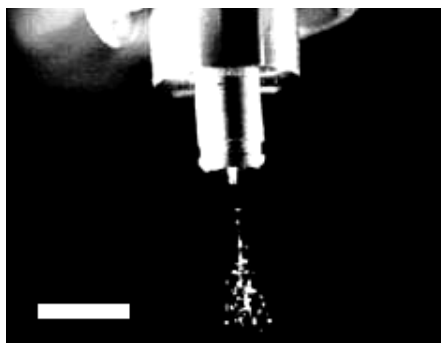


Figure II.9 – Pulvérisation de la solution de précurseur lors de l'ouverture de l'injecteur (la barre d'échelle correspond à 1 cm).

température de 250 °C pour permettre la vaporisation des solvants et le passage en phase vapeur du précurseur. Les gaz résultants sont transportés vers la zone de réaction par un flux d'argon ④. La géométrie de l'évaporateur, sous forme de cylindres concentriques, permet d'homogénéiser le mélange des différents gaz. Deux entrées additionnelles de gaz, situées au bas de l'évaporateur ⑤, permettent d'ajouter de l'oxygène et/ou de l'argon au mélange de gaz précurseur. L'évaporateur comporte 3 entrées pouvant accueillir chacune un injecteur. Celles-ci sont munies d'un dispositif de refroidissement par circulation d'eau ③ afin d'éviter une élévation de la température à l'intérieur de l'injecteur, qui causerait une vaporisation prématurée de la solution de précurseur ou un blocage de l'injecteur. La zone de réaction est constituée d'un tube vertical en quartz ⑦ à l'intérieur duquel est placé le substrat ⑧. Ce dernier peut avoir une taille maximale de 5 cm et est orienté perpendiculairement au flux de réactifs. Un four résistif extérieur ⑩ permet de chauffer le substrat à une température maximale de 800 °C. En sortie de la zone de réaction, les gaz passent à travers un piège cryogénique ⑪ refroidi par de l'azote liquide qui permet de condenser les solvants et les produits volatiles issus de la décomposition des précurseurs. La régulation de la pression est effectuée par une vanne papillon ⑭ située en amont d'une pompe à palette ⑮. La pression peut être régulée entre 200 et 1333 Pa. Lors des phases de montée et de descente en température, respectivement avant et après dépôt, un flux d'argon descendant est injecté par le haut du réacteur ⑨, ce qui permet de limiter la contamination de la surface du substrat.

II.1.2.c Solution de précurseur

L'acétylacétonate de zinc, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_2$, a été utilisé comme source de zinc. Ce précurseur présente l'avantage d'être stable et peu dangereux comparé aux sources de zinc couramment utilisées en MOCVD, tels que le diéthylzinc ou le diméthylzinc. L'acétylacétonate de zinc utilisé provient de Strem Chemicals (référence 93-3031) et présente une pureté minimale de 98 %, ainsi qu'un degré d'hydratation non connu. Pour le calcul de la concentration de l'acétylacétonate de zinc dans la solution de précurseur, la masse molaire

choisie est celle du composé anhydre ($263,59 \text{ g.mol}^{-1}$). La concentration annoncée est donc surévaluée par rapport à la concentration réelle et l'erreur maximale est de 7 %.

L'acétylacétonate de zinc anhydre fond vers $124\text{--}126^\circ\text{C}$ et se sublime vers $129\text{--}131^\circ\text{C}$ sous 1333 Pa . Le composé hydraté fond vers $135\text{--}138^\circ\text{C}$ mais commence à se déshydrater vers 70°C [Baxter 2009] [Hussien 1991]. Par conséquent, les transformations majoritaires lors de l'injection du précurseur dans l'évaporateur sont sa déshydratation puis sa sublimation.

Le solvant utilisé est un mélange de méthanol et de propan-1-ol avec un ratio volumique de 1 pour 9 respectivement.

II.1.2.d Paramètres cruciaux pour la croissance de nanofils et conditions d'élaboration

La température du substrat étant un paramètre majeur pour l'élaboration de matériaux par MOCVD, son effet a été étudié. La morphologie des dépôts de ZnO obtenus par MOCVD est fortement influencée par le rapport O/Zn dans le gaz précurseur. Ce paramètre a pu être modifié en changeant le ratio O_2/Ar du gaz injecté par l'entrée (B) du réacteur (voir Figure II.8). La manière dont les précurseurs arrivent sur le substrat influence également la morphologie du dépôt. Ainsi, les débits de précurseurs de zinc et d'oxygène sont contrôlés au travers de la concentration d'acétylacétonate de zinc dans la solution de précurseurs, la fréquence et le temps d'ouverture de l'injecteur, ainsi qu'au travers du débit d'oxygène injecté au niveau de l'entrée (B) du réacteur (voir Figure II.8). Enfin, le choix du substrat s'est avéré être critique pour l'obtention de nanofils. Des dépôts ont été réalisés sur du verre, du silicium monocristallin, du SiC 6H monocristallin, du ZnO polycristallin, mais également sur les couches minces d'oxyde stannique, dont l'élaboration a été décrite dans la partie précédente.

Le Tableau II.6 donne les conditions standard de synthèse des nanofils de ZnO utilisés pour l'élaboration de cellules solaires.

Paramètres standard de dépôt par MOCVD des nanofils de ZnO	
Substrat	$\text{SnO}_2\text{:F}$
Température du substrat	400°C
Pression	333 Pa
$[\text{Zn}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_2]$	$25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
Temps d'ouverture de l'injecteur	$2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$
Fréquence d'ouverture de l'injecteur	1 Hz
Débit total d'Ar (entrées (A) et (B))	540 sccm
Débit total d' O_2 (entrées (B))	0 sccm

Tableau II.6 – Paramètres expérimentaux utilisés de manière standard pour l'élaboration par MOCVD des nanofils de ZnO utilisés pour la réalisation de cellules solaires.

II.1.3 Dépôt chimique en solution de nanofils d'oxyde de zinc

La croissance en solution est une méthode d'élaboration de nanofils d'oxyde de zinc, alternative à la technique de MOCVD et a été mise en œuvre lors de cette étude. Celle-ci présente plusieurs avantages, notamment une température de dépôt inférieure à 100 °C et l'utilisation d'un matériel simple.

II.1.3.a Préparation de surface du substrat par dépôt de germes

Afin de contrôler la nucléation des nanofils d'oxyde de zinc sur le substrat, une couche mince de germes de ZnO est déposée à sa surface. Cette couche est composée de grains nanométriques d'oxyde de zinc, orientés de façon à obtenir l'axe c de la structure hexagonale de l'oxyde perpendiculaire à la surface du substrat. Cette texture offre la possibilité de contrôler la direction de croissance des nanofils.

De l'acétate de zinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (Sigma Aldrich, référence 383317, pureté 99,99 %) est utilisé comme précurseur de zinc dans une solution d'éthanol avec une concentration de $0,375 \text{ mol.l}^{-1}$. De la monoéthanolamine (MEA) de formule $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (J. T. Baker, référence 9314-01, pureté 99,7 %) est introduite avec l'acétate de zinc dans la solution avec un ratio équimolaire. La MEA permet de stabiliser la solution et d'augmenter la limite de solubilité de l'acétate de zinc dans l'éthanol en complexant l'ion zinc. Elle influence également la texture finale de la couche d'oxyde de zinc [Wang 2007] [Ohyama 1997]. La solution est ensuite chauffée à 60 °C sous agitation pendant 12 h.

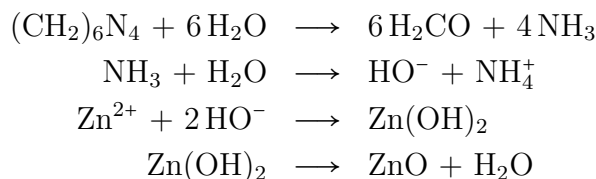
Le dépôt est effectué par la méthode de trempage retrait (dip coating) à la surface de couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposées sur verre. Au préalable, les substrats sont nettoyés dans un bain équimolaire d'eau déionisée, d'acétone et d'isopropanol puis un bain d'eau déionisée uniquement. Chaque bain, effectué sous ultrasons, dure 15 min. Enfin, les substrats sont séchés sous argon ou azote. Le retrait est effectué à une vitesse de $3,33 \text{ mm.s}^{-1}$, dans une enceinte close remplie au préalable d'air purifié présentant un taux d'humidité de 15 %. Ensuite, un recuit permet d'éliminer les espèces organiques et de décomposer les reliquats d'acétate de zinc [Spanhel 2006] pour former l'oxyde de zinc. Ce recuit est réalisé à l'aide d'une plaque chauffante, à pression atmosphérique sous un flux d'azote de 10 l.min^{-1} avec une pression partielle de vapeur d'eau de 980 Pa, à une température de 400 °C pendant 30 min. La montée en température depuis la température ambiante s'effectue en 5 min [McPeak 2009].

Le dépôt de germes de ZnO sur le côté verre est éliminé par un nettoyage à l'acide nitrique.

II.1.3.b Croissance en solution de nanofils d'oxyde de zinc

La croissance en solution de nanofils d'oxyde de zinc est réalisée en milieu aqueux. Le nitrate de zinc hexahydraté, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, (Sigma Aldrich, référence 96482, pureté $\geq 99\%$) est utilisé comme précurseur de zinc, sa concentration est de $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. De l'hexaméthylènetétramine HMTA, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, (Sigma Aldrich, référence H6404) est introduite dans des proportions équimolaires avec le nitrate de zinc. En réagissant avec l'eau, la HMTA permet d'obtenir un pH contrôlé par production d'ammoniac et ainsi conduire à la formation d'hydroxyde de zinc. Ce dernier va précipiter pour former l'oxyde

de zinc par les réactions suivantes :



Une solution de chaque réactif est préparée avec une concentration double par rapport à la concentration nominale. Ces deux solutions sont mélangées suivant un ratio volumique de 1 pour 1 juste avant utilisation. Le dépôt est réalisé dans des flacons à bords droits adaptés à la taille du substrat pour que ce dernier puisse se placer de manière inclinée. Le substrat est immergé dans la solution en prenant garde à placer la surfaceensemencée vers le bas, comme sur la Figure II.10, afin d'éviter le dépôt du précipité issu de la nucléation homogène sur celle-ci. Une fois le flacon fermé, il est placé dans une étuve à une température de 90 °C. Comme la concentration de réactifs décroît au fur et à mesure de la croissance, le bain est renouvelé toutes les trois heures.

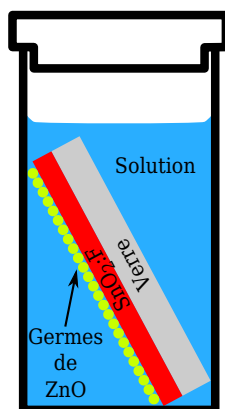


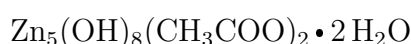
Figure II.10 – *Positionnement du substrat lors d'un dépôt en solution de nanofils d'oxyde de zinc.*

La méthode de croissance en solution de nanofils d'oxyde de zinc a fait l'objet de nombreuses publications dont une partie est regroupée dans le Tableau I.7 page 34. C'est pourquoi une étude poussée de celle-ci n'a pas été jugée opportune. Elle a cependant été utilisée dans le but d'élaborer des échantillons de référence, dont les caractéristiques morphologiques et structurales sont présentées au Chapitre IV.

II.1.4 Dépôt chimique en solution non aqueuse de nanoparticules d'oxyde de zinc

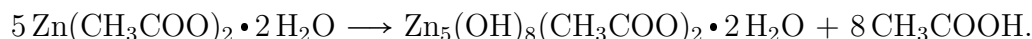
Cette méthode de synthèse a été développée par une équipe japonaise [Hosono 2004] [Kakiuchi 2006], pour la réalisation de cellules solaires à colorant basées sur une structure en feuillets de nanoparticules d'oxyde de zinc. Lors de cette étude, cette technique de dépôt a été utilisée notamment pour recouvrir les nanofils d'oxyde de zinc par des particules du même matériau, et ainsi augmenter significativement la surface développée par ces nanostructures.

La première étape consiste à déposer un composé intermédiaire nommé hydroxyde d'acétate de zinc feuilleté abrégé sous LHZA (de l'anglais layered hydroxide zinc acetate) ou LBZA (pour layered basic zinc acetate) dont la formule chimique est :



La structure feuilletée est obtenue par l'empilement de couches d'anions acétates et de cations $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. La structure de ces derniers est représentée sur la Figure II.11 : $3/5$ des ions zinc sont entourés par 6 groupements OH, formant des octaèdres arrangés suivant une structure hexagonale. Les $2/5$ des ions zinc restants sont au centre d'un tétraèdre et entourés par 3 groupements OH et une molécule d'eau. Ces tétraèdres sont disposés au-dessus ou au-dessous des lacunes de l'arrangement hexagonal d'octaèdres.

Le LHZA est obtenu à partir d'acétate de zinc dihydraté suivant la réaction :



Le dépôt s'effectue en immergeant un substrat, tel que représenté sur la Figure II.10, dans une solution de méthanol contenant $0,15\text{ mol.l}^{-1}$ d'acétate de zinc dihydraté (Merck, référence 108802). L'ensemble est placé dans une étuve, portée à une température de 60°C . Le dépôt dure entre 4 et 24 h suivant la structure désirée.

Une fois le LHZA déposé sur le substrat, celui-ci est chauffé pour former l'oxyde de zinc par pyrolyse. Elle est effectuée à 200°C pendant 5 min, puis est suivie d'un recuit à 450°C pendant 10 min. Ces deux étapes sont réalisées sous air. Bien que la décomposition des hydroxydes de zinc s'opère à 122°C , une température de 200°C ne permet pas d'éliminer tous les groupements acétates à moins d'attendre plusieurs heures. En effet, ces derniers sont éliminés entre 130 et 350°C . Par conséquent, le recuit à 450°C permet d'éliminer les résidus organiques, d'améliorer la cristallinité de l'oxyde de zinc et d'assurer une connexion entre les nanoparticules par frittage.

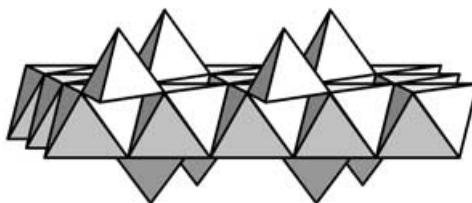


Figure II.11 – Structure en feuillets des ions $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ au sein du LHZA [Hosono 2004].

II.2 Réalisation de cellules solaires à colorant

II.2.1 Montage de la cellule

Les cellules solaires à colorant réalisées sont des cellules non scellées, c'est-à-dire que l'électrolyte liquide est maintenu entre l'anode et la cathode par capillarité. Ceci permet de simplifier l'assemblage de la cellule, mais limite sa durée de vie de quelques minutes à une heure suivant le type d'électrolyte utilisé. En effet, une partie de l'électrolyte étant en contact avec l'air ambiant, il s'évapore. Une fois la nanostructure d'oxyde de zinc élaborée sur une couche mince d'oxyde stannique dopé au fluor, la cellule est réalisée en effectuant les étapes suivantes :

1. Le colorant est chimisorbé à la surface de l'oxyde de zinc. Pour cela, l'oxyde est porté à une température de 120°C pendant 10 min afin de désorber l'eau de la nanostructure. Puis il est plongé dans une solution de colorant thermostatée à 40°C pendant une durée pouvant aller de 10 min à 4 h.
2. Une fois l'oxyde coloré, la photoanode et la contre-électrode de platine sont placées en vis-à-vis et séparées à l'aide d'un film plastique de $25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. L'ensemble est maintenu par deux pinces.
3. L'électrolyte est introduit par le côté à l'aide d'un capillaire et remplit l'espace entre la photoanode et la contre-électrode où il n'y a pas de film plastique.
4. Un film d'aluminium percé d'une ouverture de $5\times 5\text{ mm}^2$ est placé sur la face avant de la cellule. Il permet ainsi de masquer une partie de la cellule et d'éclairer une zone de surface connue.

La cellule ainsi obtenue est schématisée sur la Figure II.12, une photographie en est présentée sur la Figure II.13.

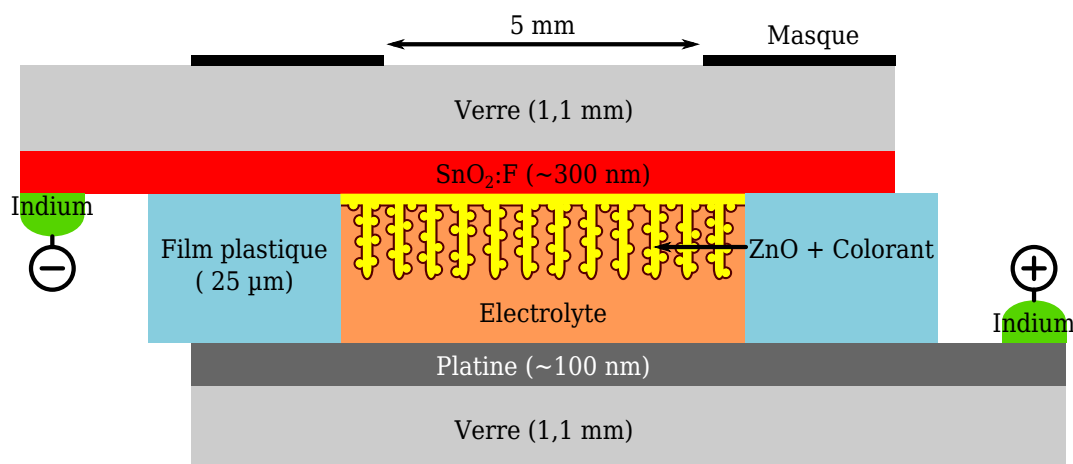


Figure II.12 – Vue schématique en coupe de la structure d'une cellule solaire.

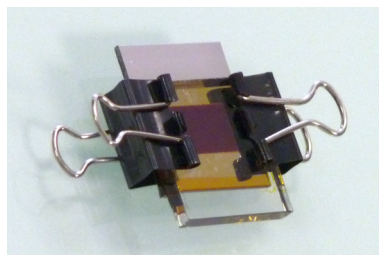


Figure II.13 – Photographie d'une cellule solaire à colorant non scellée.

II.2.2 Constituants d'une cellule

Le cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetra-butylammonium), également nommé N719, a été utilisé comme colorant. Il a été dissous à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ dans de l'éthanol absolu.

Plusieurs électrolytes commerciaux ont été testés :

- Le TG-50 (Solaronix) contient $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ de triiodure dans du tetraglyme, mais également des additifs tels qu'un liquide ionique, un sel de lithium et un dérivé de pyridine². Cet électrolyte est bien adapté aux cellules non scellées. En effet, le monoglyme présente une pression de vapeur saturante de 1,5 Pa,³ ce qui limite son évaporation et permet de réaliser des cellules ayant une durée de vie d'une heure sous éclairage.
- L'AN-50 (Solaronix) contient également $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ de triiodure et des additifs similaires à ceux du TG-50, mais le solvant est de l'acétonitrile. Ce dernier présente une pression de vapeur saturante de $12 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. Par conséquent, il n'est pas adapté aux cellules non scellées, bien que cet électrolyte permette d'obtenir des rendements de conversion élevés.
- L'EL-HSE (Dyesol) est aussi basé sur le couple I_3^-/I^- avec des sels organiques et inorganiques d'iode et un dérivé d'imidazole comme additifs. Le solvant utilisé est du 3-méthoxypropionitrile, dont la pression de vapeur saturante de 280 Pa permet d'élaborer des cellules ayant une durée de vie de 20 min. Ces performances étant comparables à celles de l'AN-50, l'EL-HSE a été préféré.

Les contre-électrodes de platine ont été réalisées sur des lames de borosilicate d'alumine Corning C1737 par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche de platine est de 100 nm. Une couche de chrome de 20 nm d'épaisseur est déposée au préalable sur le verre afin de promouvoir l'adhésion du platine. Ces électrodes ont un aspect miroir. Des mesures ont également été effectuées avec des contre-électrodes réalisées à partir d'une couche mince de $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ recouverte d'une couche de platine d'une épaisseur de 15 nm. Cette dernière est déposée par trempage retrait dans une solution d'isopropanol contenant $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ d'acide chloroplatinique hydraté (Sigma Aldrich, référence 398322). La vitesse de retrait a été fixée à $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Une fois le film déposé, une pyrolyse est effectuée à 350°C pendant 30 min sous air. Ces électrodes ont un aspect transparent.

Afin d'obtenir de meilleurs contacts électriques entre la cellule et le circuit externe, de l'indium est soudé sur la contre-électrode de platine comme schématisé sur la Figure II.12. Un morceau d'indium est placé sur la pince crocodile en contact avec le $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$.

2. Les additifs les plus couramment utilisés sont respectivement : le 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium iodure, le LiI et le 4-tert-butylpyridine.

3. Les valeurs des pressions de vapeur saturante sont données à 25°C .

II.2.3 Les différentes morphologies des photoanodes

Grâce aux différentes méthodes de synthèse d'oxyde de zinc mises en œuvre, il a été possible d'élaborer des nanostructures de différentes morphologies. La Figure II.14 présente les différentes étapes de synthèse de ces nanostructures. Celles-ci ont ensuite été caractérisées et intégrées dans des cellules solaires.

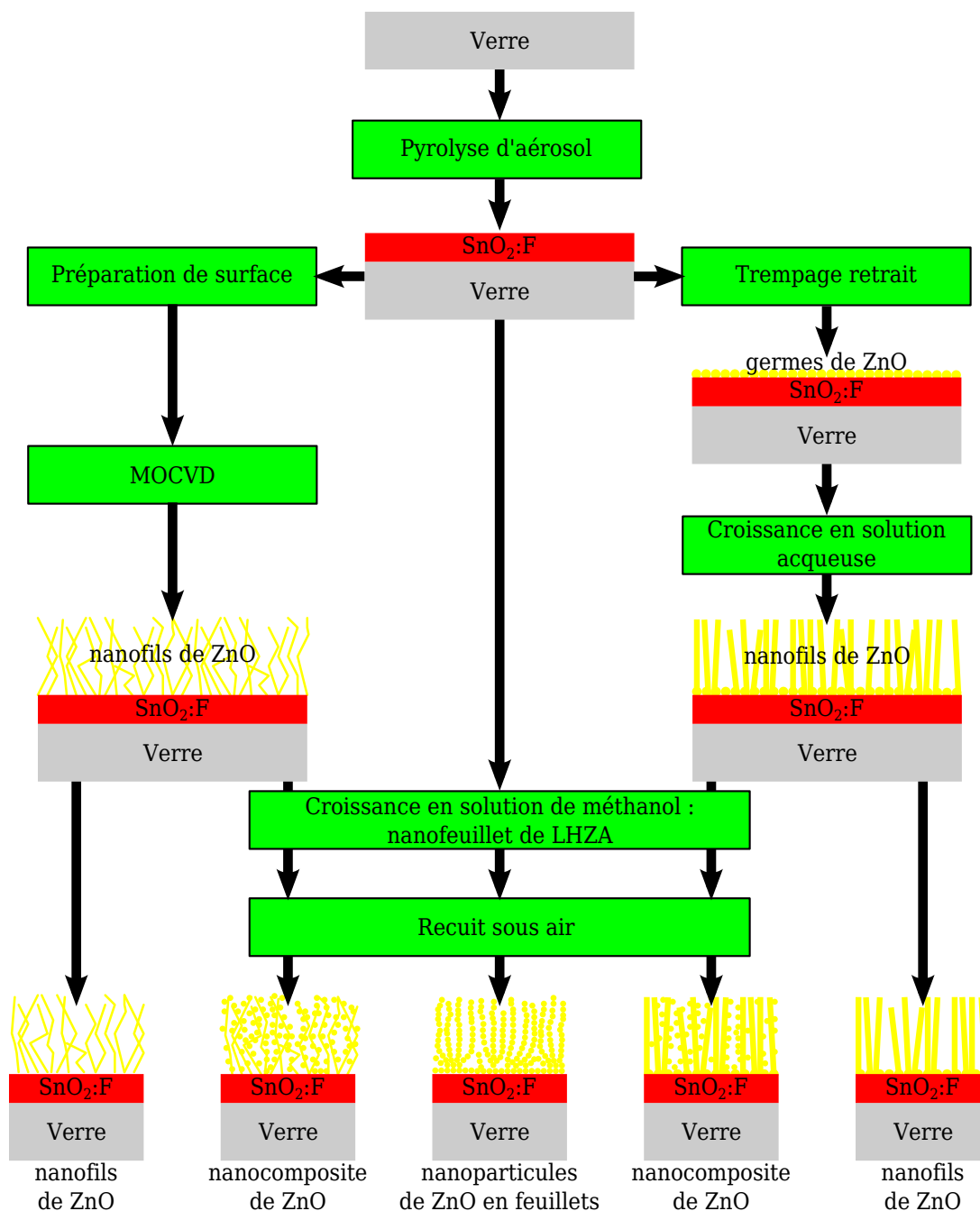


Figure II.14 – Étapes d'élaboration des différents types de nanostructures d'oxyde de zinc pour la réalisation de photoanodes.

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques

II.3.1.a Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de caractérisation incontournable pour l'imagerie des nanostructures. Plusieurs microscopes électroniques à balayage ont été utilisés pour la caractérisation des échantillons : Hitachi 4500, Zeiss Ultra 55 et Ultra Plus, FEI Quanta. Tous ces microscopes possèdent une pointe à effet de champs pour réduire la taille de la source d'électrons et donc la taille du faisceau d'électrons, afin de disposer d'une meilleure résolution spatiale. De plus, ces microscopes permettent de faire des observations en utilisant une faible tension d'accélération, ce qui est indispensable pour imager des dépôts sur substrats de verre.

Afin de privilégier une résolution spatiale élevée et de limiter les aberrations dues à l'accumulation de charges électriques, la plupart des observations ont été effectuées avec : le détecteur d'électrons secondaires situé dans la lentille ou la colonne, une distance de travail de 4 à 8 mm et une tension d'accélération de 3 à 5 kV.

II.3.1.b Microscopie électronique en transmission à haute résolution

Les observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un appareil Jeol 2010 travaillant avec une tension d'accélération de 200 kV.

Pour les observations en coupe transverse des interfaces dépôt / substrat, les échantillons ont été préparés par un polissage mécanique à la tripode, suivi d'un amincissement ionique par des ions argon. Pour l'observation de nanofils ou de nanoparticules, les nano-objets ont été dispersés dans de l'éthanol par ultrasons. Ensuite, une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille servant de support d'observation.

II.3.1.c Microscopie à force atomique

Les valeurs de rugosité des films minces d'oxyde stannique ont été déduites à partir de mesures topographiques, obtenues par microscopie à force atomique (AFM). L'appareil, de type Veeco Dimension 3100, a été utilisé en mode modulation d'amplitude « tapping », dans lequel le levier qui supporte la pointe sonde est excité à sa fréquence de résonance (à 285 kHz dans le cas présent). Lors d'une interaction entre la surface de l'échantillon et la pointe, la fréquence de résonance change et l'amplitude de vibration du levier est modifiée. Un système d'asservissement de la hauteur du levier permet de conserver constante son amplitude d'oscillation et d'obtenir la topographie de l'échantillon.

II.3.1.d Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique versatile qui permet d'obtenir de nombreuses informations sur la structure cristalline des matériaux. Les mesures ont été obtenues avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en configuration Bragg-Brentano dite $\theta/2\theta$. Le faisceau incident arrive avec un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon, le détecteur est placé à un angle 2θ par rapport au faisceau incident. La diffractométrie des rayons X est basée sur la diffusion Rayleigh des photons X par le nuage électronique des atomes. Un faisceau de rayons X peut être diffracté par un empilement régulier d'atomes si une famille de plans atomiques est en condition de Bragg, c'est-à-dire

si les rayons X diffusés sont en conditions d'interférences constructives, comme présenté sur la Figure II.15. La relation suivante est alors vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = i\lambda \quad (\text{II.2})$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire des plans d'indice hkl , i est un nombre entier strictement positif, et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X. Ce dernier a été produit par l'émission de fluorescence X d'atomes de cuivre. Le faisceau est monochromatique : seuls les photons issus de la transition de type $K\alpha 1$ sont conservés, ainsi $\lambda = 1,541$.

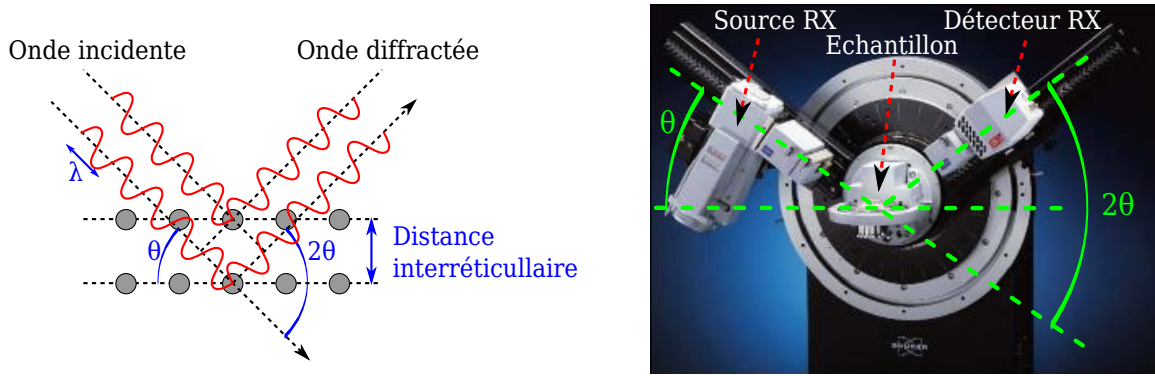


Figure II.15 – *Gauche : représentation des conditions de Bragg. Droite : Photographie d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance.*

Pour des couches minces polycristallines, le diffractogramme comporte plusieurs pics, qui correspondent à la diffraction du faisceau incident par des cristaux ayant différentes orientations. La position des pics permet de déterminer la phase cristalline du matériau et d'éventuelles déformations. L'existence d'une orientation cristallographique privilégiée des cristallites est associée à une texture. Celle-ci peut être estimée par la méthode de Harris [Harris 1952] en comparant les différentes intensités des pics du diffractogramme associé à l'échantillon étudié avec celui d'une poudre de la même phase. On considère en effet que dans une poudre, l'orientation des cristallites est totalement aléatoire et qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle. Le coefficient de texture C_{hkl} associé au plan (hkl) est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0,hkl}}}{\frac{1}{N} \sum_{h'k'l'} \frac{I_{h'k'l'}}{I_{0,h'k'l'}}} \quad (\text{II.3})$$

où I_{hkl} est l'aire nette du pic considéré, $I_{0,hkl}$ est l'aire nette du pic correspondant pour une poudre⁴ et N est le nombre de plans $(h'k'l')$ considérés. C_{hkl} vaut 0 ou N si les cristallites ont toutes la même orientation (matériau parfaitement texturé) et vaut 1 dans le cas d'une poudre (pas de texture). Le degré de texture ς est calculé en prenant l'écart-type des C_{hkl} par rapport aux valeurs obtenues dans le cas d'une poudre :

$$\varsigma = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} (C_{hkl} - 1)^2}{N}} \quad (\text{II.4})$$

4. Fiche JCPDS 00-041-1445 (joint committee on powder diffraction standards) pour la cassitérite

ς vaut 0 dans le cas d'une poudre et $\sqrt{N-1}$ dans le cas d'un matériau parfaitement texturé.

Enfin, notons que la largeur des pics de Bragg est également un paramètre important de l'analyse par diffraction des rayons X. Ici la largeur intégrale $\beta = \frac{1}{I_{max}} \int I(2\theta) d(2\theta)$ a été considérée (avec $I(2\theta)$ le profil d'intensité du pic). La largeur d'un pic peut être décomposée en trois contributions :

β_{ins} est l'élargissement instrumental du diffractomètre. Une poudre standard de LaB_6 a été employée pour mesurer $\beta_{ins}(2\theta)$.

β_{Sch} est l'élargissement dû à la taille finie des cristallites D_{hkl} (mesurée perpendiculairement aux plans (hkl) en conditions de Bragg). Il est donné par la formule de Scherrer :

$$\beta_{Sch} = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

K est un facteur correctif qui dépend de la forme et de la structure des cristallites ainsi que de la méthode de calcul de la largeur.

β_{md} est l'élargissement causé par une déformation non homogène au sein du matériau (appelée micro déformation $\delta\epsilon$). Celle-ci est définie par $\delta\epsilon = \frac{\delta d_{hkl}}{\langle d_{hkl} \rangle}$, où δd_{hkl} est la largeur de la distribution de d_{hkl} centrée en $\langle d_{hkl} \rangle$, la valeur moyenne. L'élargissement peut être évalué par différenciation de l'équation II.2 :

$$\beta_{md} = 2\delta\epsilon \tan \theta \quad (\text{II.6})$$

Le profil expérimental des pics mesurés (de largeur intégrale β) est la convolution de ces trois effets. Dans le cas particulier où ces profils sont lorentziens, les largeurs s'ajoutent et d_{hkl} ainsi que $\delta\epsilon$ peuvent être calculés par la méthode de Williamson et Hall :

$$\beta = \beta_{ins} + \beta_{Sch} + \beta_{md} \quad \Longleftrightarrow \quad (\beta - \beta_{ins}) \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + 2\delta\epsilon \sin \theta \quad (\text{II.7})$$

Ainsi, la représentation de $(\beta - \beta_{ins}) \cos \theta = f(\sin \theta)$ pour des pics correspondant à des plans (hkl) parallèles doit conduire à une droite de pente $2\delta\epsilon$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{K\lambda}{D_{hkl}}$. Cependant, cette méthode n'a pas pu être mise en œuvre à cause du nombre restreint de pics correspondants à des plans (hkl) parallèles. D_{hkl} a été obtenue par la relation de Scherrer après déconvolution de la largeur instrumentale.

II.3.1.e Spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X (ou XPS pour X-ray photoelectron spectroscopy) permet de déterminer la composition chimique d'un matériau au voisinage de sa surface. Le principe de la mesure est le suivant : des photons X incidents arrachent par effet photoélectrique les électrons du matériau à caractériser. L'énergie cinétique E_c de ces derniers est ensuite mesurée par un analyseur, ce qui permet de calculer leur énergie de liaison E_l au sein du matériau, à l'aide de la formule suivante :

$$E_l = h\nu - E_c - \Delta_\Phi \quad (\text{II.8})$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents et Δ_Φ est la différence des travaux de sortie de la surface de l'échantillon et de l'analyseur. L'énergie de liaison est caractéristique d'un atome et de son environnement.

Seuls les photoélectrons qui quittent la surface du matériau peuvent être analysés. Leur chance de sortie en fonction de leur profondeur d'éjection z et de l'angle θ de leur trajectoire avec la normale est proportionnelle à $\exp(\frac{-z}{\lambda_{\text{eff}} \cos \theta})$, où λ_{eff} est le libre parcours moyen du photoélectron. La faible valeur de ce dernier (de l'ordre de 1 nm dans notre cas) impose que les mesures réalisées ne soient sensibles qu'à l'extrême surface du matériau.

Lors de ce travail, un appareil Thermo-Fisher Theta 300 a été utilisé. L'énergie des photons X correspond à une transition de type $K\alpha$ de l'aluminium et vaut par conséquent 1486,6 eV. Afin d'éviter l'accumulation de charges, un compensateur bombarde l'échantillon avec des électrons de faible énergie. Le détecteur utilisé permet de recueillir les électrons ayant un angle de sortie de 20 à 80° par rapport à la normale de l'échantillon. La déconvolution des différentes composantes des pics analysés, ainsi que la quantification des éléments chimiques ont été effectuées à l'aide du logiciel Thermo-Avantage. Un appareil Vacuum Generators a également été utilisé pour des mesures complémentaires.

II.3.2 Spectroscopie UV-Vis-nIR

II.3.2.a Description des interactions photons-TCO

De façon générale, il est ici question d'éclairer l'échantillon avec un faisceau monochromatique en incidence normale ou proche de la normale et de mesurer l'intensité lumineuse transmise ou réfléchi par l'échantillon dans un certain angle solide autour d'une direction donnée en ne considérant que des processus optiques linéaires. Les photons peuvent être réfléchis, absorbés ou transmis. Pour quantifier ces trois processus, on définit la réflectance \mathcal{R} , l'absorptance \mathcal{A} et la transmittance \mathcal{T} par :

$$\mathcal{R} = \frac{I_r}{I_0} \quad \mathcal{A} = \frac{I_a}{I_0} \quad \mathcal{T} = \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{II.9})$$

où I_0 est l'intensité incidente, I_r l'intensité réfléchi, I_a l'intensité absorbée et I_t l'intensité transmise.

La spectroscopie dans les domaines proche ultraviolet, visible et proche infrarouge est une technique versatile pour la caractérisation des couches minces d'oxyde transparent conducteur. En effet, l'interaction entre la couche mince et les photons est de nature différente selon l'énergie de ces derniers :

- Pour le proche UV, les photons ont une énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau et leur absorption par la couche mince s'effectue préférentiellement par une transition électronique depuis la bande de valence vers la bande de conduction. L'analyse des spectres dans cette gamme de longueurs d'onde permet notamment de calculer la largeur de bande interdite optique.
- Dans le domaine visible, la couche mince est peu absorbante. Les réflexions multiples aux interfaces air / couche mince et couche mince / substrat donnent lieu à des interférences qui dépendent de l'épaisseur, l'indice et la rugosité de la couche.
- Pour le proche infrarouge, les photons interagissent avec les porteurs libres, ce qui produit une chute de la transmittance et une augmentation de la réflectance. La mobilité des porteurs et leur masse effective peuvent alors être calculées comme cela a été réalisé lors du Chapitre III.

II.3.2.b Spectrophotomètre

L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer Lambda 950 muni d'un module Arta, permettant d'effectuer des mesures dans la gamme de longueurs d'onde 230–2500 nm. La lumière produite par une lampe deutérium (UV) ou halogène (visible et IR) passe par deux monochromateurs puis par un hacheur, qui permet d'envoyer le faisceau alternativement vers une référence (directement vers le détecteur dans notre cas) ou vers l'échantillon. La lumière est détectée par un photomultiplicateur (UV-visible) ou un capteur InGaAs (proche infrarouge). Le module Arta permet de mesurer la transmittance directe et la réflectance à 8° avec le même montage. L'échantillon est fixé sur un premier goniomètre et le détecteur sur un second. Les configurations utilisées sont présentées sur la Figure II.16.

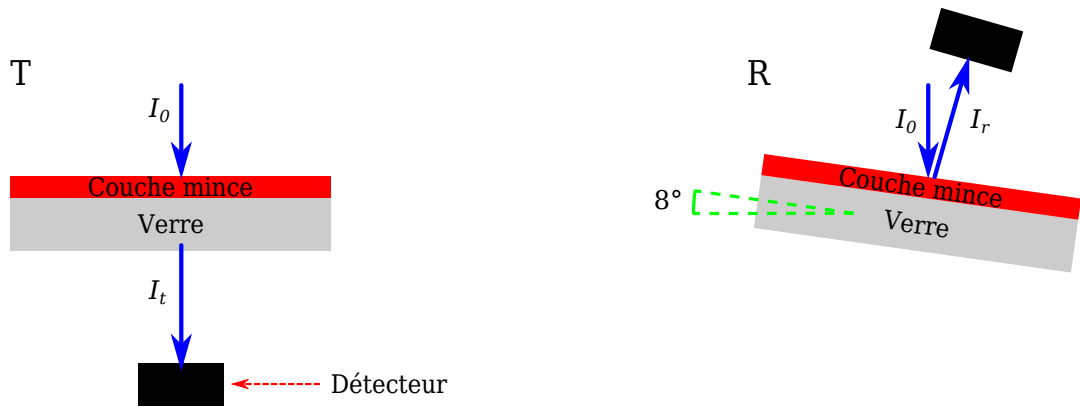


Figure II.16 – Différentes configurations échantillon-détecteur permettant de mesurer la transmittance directe (T) ou la réflectance à 8° (R) d'un film mince.

Les composantes totales de la transmittance et de la réflectance ont été obtenues en équipant le spectrophotomètre d'une sphère intégrante qui permet de collecter la lumière dans tout un demi-espace.

Un spectrophotomètre Jasco V-530 a également été utilisé pour la mesure de la transmittance directe dans la gamme de longueurs d'onde 250–1100 nm.

II.3.2.c Calcul de l'indice de réfraction par analyse combinée des spectres de transmittance et réflectance

Dans le cadre du présent travail, une méthode d'analyse combinée des spectres de transmittance \mathcal{T} et réflectance \mathcal{R} a été développée, afin de déterminer la dépendance en longueur d'onde de l'indice complexe de réfraction $\tilde{n} = n + j\kappa$ des films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$. La connaissance de \tilde{n} donne accès d'une part au coefficient d'absorption $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ et d'autre part à la constante diélectrique du matériau $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$.

Dans une première partie, une brève introduction théorique sera développée, puis la méthode sera appliquée à deux échantillons de $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Introduction théorique

La spectrophotométrie d'un film mince permet dans certaines conditions de déterminer son indice de réfraction $\tilde{n} = n + j\kappa$. En effet la transmission et la réflexion de la lumière dépendent de l'indice du film \tilde{n} , de l'indice du substrat $\tilde{n}_s = n_s + j\kappa_s$, de leurs épaisseurs respectives e_p et e_s et de la longueur d'onde de la lumière dans le vide λ (l'indice de réfraction de l'air est fixé à 1 sans partie imaginaire). Ainsi l'on peut écrire de manière générale :

$$\mathcal{T}, \mathcal{R} = f(\lambda, n, \kappa, e_p, n_s, \kappa_s, e_s) \quad (\text{II.10})$$

où f est une fonction dont l'expression analytique a fait l'objet de nombreuses publications dans le cadre de différentes approximations [Heavens 1960] [Denton 1972] [Swanepoel 1983] [Aqili 2002].

Pour la présente étude, la formule de Kotlikov et Tereshchenko [Kotlikov 1997] a été retenue car celle-ci permet de tenir compte de l'absorbance du film et du substrat. Les hypothèses inhérentes à cette formule sont les suivantes :

- Les interfaces air / film, film / substrat et substrat / air sont supposées planes et parallèles.
- L'indice de réfraction de l'air est réel et vaut 1.
- Le film mince agit comme un interféromètre de Fabry–Perrot et les ondes issues des différentes réflexions et transmissions interfèrent, conduisant alors à la formation d'oscillations sur les spectres de transmittance et réflectance.
- Les différentes réflexions et transmissions aux interfaces du substrat sont prises en compte, mais l'interférence des ondes est moyennée. En effet, le substrat a une épaisseur de 1,1 mm bien supérieure aux longueurs d'onde utilisées. Ceci devrait produire des oscillations très resserrées des spectres de transmittance et réflectance. L'écart de longueur d'onde entre deux extrémums consécutifs est de 0,05 nm pour $\lambda \approx 600$ nm et pour un indice de 1,5. Cet écart de longueur d'onde est très inférieur à la résolution du spectrophotomètre, qui est de l'ordre du nanomètre. De ce fait, seule une valeur moyenne est observable et les spectres mesurés sur un substrat seul ne présentent pas d'oscillations.

La fonction de Kotlikov et Tereshchenko est notée $KT(\lambda, n, \kappa, e_p, n_s, \kappa_s, e_s)$ et peut être exprimée sous la forme suivante [Vargas 2007] :

$$\mathcal{T} = \frac{U_1 \Psi_s}{1 - R_{31} R_{34} \Psi_s^2} \quad (\text{II.11})$$

$$\mathcal{R} = R_{13} + \frac{V_1 R_{34} \Psi_s^2}{1 - R_{31} R_{34} \Psi_s^2} \quad (\text{II.12})$$

avec :

$$\begin{aligned}
 U_1 &= \{64(n^2 + \kappa^2)(n_s^2 + \kappa_s^2)\Psi\} / (B_0 z_{34}) \\
 V_1 &= \{256(n^2 + \kappa^2)^2(n_s^2 + \kappa_s^2)\Psi^2\} / B_0^2 \\
 R_{13} &= \{h_{12}z_{23} + z_{12}h_{23}\Psi^2 + 2\Psi[X_p \cos \varphi - Y_m \sin \varphi]\} / B_0 \\
 R_{31} &= \{h_{23}z_{12} + z_{23}h_{12}\Psi^2 + 2\Psi[X_p \cos \varphi + Y_m \sin \varphi]\} / B_0 \\
 R_{34} &= \{(n_s - 1)^2 + \kappa_s^2\} / z_{34}
 \end{aligned}$$

$$B_0 = z_{12}z_{23} + h_{12}h_{23}\Psi^2 + 2\Psi[X_m \cos \varphi - Y_p \sin \varphi]$$

$$\begin{aligned}
 X_m &= w_{12}w_{23} - v_{12}v_{23} & X_p &= w_{12}w_{23} + v_{12}v_{23} \\
 Y_p &= w_{12}v_{23} + v_{12}w_{23} & Y_m &= w_{12}v_{23} - v_{12}w_{23}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_{23} &= 2(\kappa n_s - \kappa_s n) & v_{12} &= -2\kappa \\
 w_{23} &= n^2 - n_s^2 + \kappa^2 - \kappa_s^2 & w_{12} &= 1 - n^2 - \kappa^2 \\
 h_{23} &= (n - n_s)^2 + (\kappa - \kappa_s)^2 & h_{12} &= (1 - n)^2 + \kappa^2 \\
 z_{23} &= (n + n_s)^2 + (\kappa + \kappa_s)^2 & z_{12} &= (1 + n)^2 + \kappa^2 \\
 z_{34} &= (n_s + 1)^2 + \kappa_s^2
 \end{aligned}$$

$$\varphi = \frac{4\pi n e_p}{\lambda} \quad \Psi = \exp\left(\frac{-4\pi \kappa e_p}{\lambda}\right) \quad \Psi_s = \exp\left(\frac{-4\pi \kappa_s e_s}{\lambda}\right)$$

Bien que cette fonction KT ait une forme analytique, sa fonction réciproque n'est pas connue et il n'existe donc pas de formule permettant de calculer directement les indices optiques à partir de la transmittance et de la réflectance. C'est pourquoi l'indice de réfraction ne peut pas être calculé directement de façon analytique. Il est alors nécessaire d'ajuster les valeurs de l'indice de réfraction pour que les spectres de transmittance et réflectance calculés soient les plus proches possible des spectres expérimentaux.

Comme présenté dans la prochaine partie, une étude préliminaire du substrat permet de déterminer son indice de réfraction ($n_s(\lambda)$ et $\kappa_s(\lambda)$), connaissant son épaisseur. Ainsi, pour chaque longueur d'onde λ , on dispose de deux mesures $\mathcal{T}(\lambda)$ et $\mathcal{R}(\lambda)$ et de 2 inconnues $n(\lambda)$, $\kappa(\lambda)$, en supposant que l'épaisseur de la couche mince e_p est connue. Dans ces conditions, il est donc possible de calculer $n(\lambda)$ et $\kappa(\lambda)$.

Mesure de l'indice du substrat

L'indice de réfraction du substrat peut facilement être calculé en effectuant une mesure de la transmittance \mathcal{T}_s et de la réflectance \mathcal{R}_s d'un substrat seul. Dans ce cas beaucoup plus simple, la formule $KT(\lambda, 1, 0, e_p, n_s, \kappa_s, e_s)$, où le film mince a été remplacé par de l'air, est inversable, ainsi il existe une formule analytique permettant d'exprimer directement

n_s et κ_s en fonction de \mathcal{T}_s et \mathcal{R}_s [Vargas 2003] :

$$n_s = \frac{1+\chi}{1-\chi} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \left(\frac{1-\chi}{1+\chi} \right)^2 (1 + \kappa_s^2)} \right\} \quad (\text{II.13})$$

$$\kappa_s = \frac{-\lambda}{4\pi e_s} \ln \left(\frac{\mathcal{R}_s - \chi}{\chi \mathcal{T}_s} \right) \quad (\text{II.14})$$

où :

$$\chi = \frac{(\mathcal{T}_s^2 + 2) - (\mathcal{R}_s - 1)^2}{2(2 - \mathcal{R}_s)} - \sqrt{\left\{ \frac{(\mathcal{T}_s^2 + 2) - (\mathcal{R}_s - 1)^2}{2(2 - \mathcal{R}_s)} \right\}^2 - \frac{\mathcal{R}_s}{2 - \mathcal{R}_s}}$$

Les spectres de transmittance et de réflectance d'un substrat de borosilicate d'alumine Corning 1737 sont présentés sur la Figure II.17a. Les valeurs de n_s et κ_s extraites de ces mesures sont reportées sur la Figure II.17b.

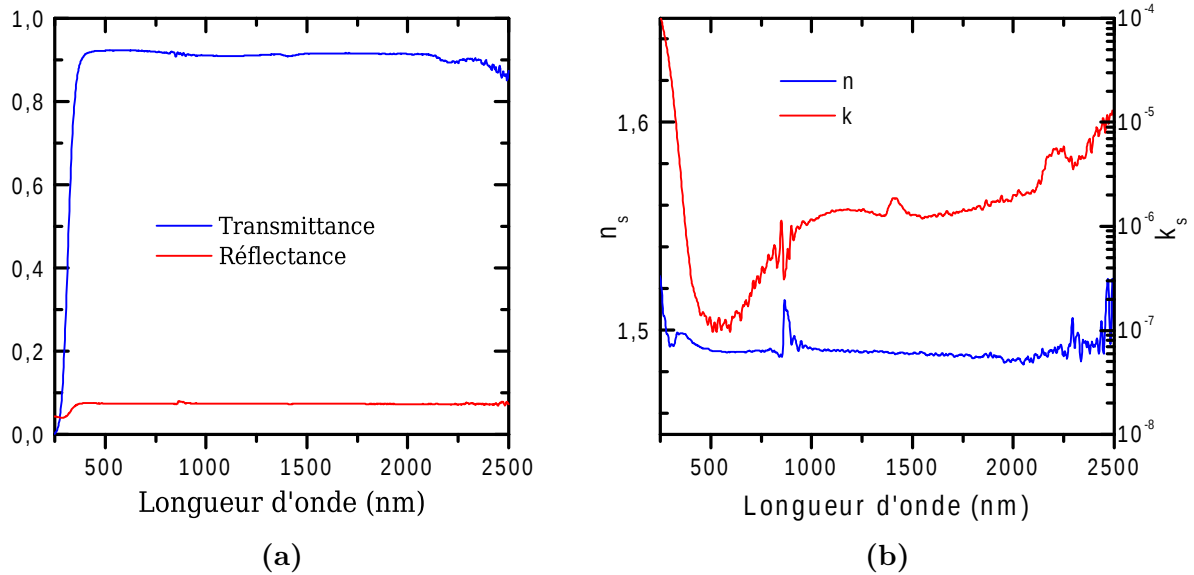


Figure II.17 – (a) Spectre de transmittance directe et réflectance à 8° du substrat seul. (b) Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du substrat de verre calculées à partir des spectres de transmittance et réflectance.

Une légère perturbation des spectres de transmittance et réflectance est visible vers 860 nm. Cette longueur d'onde correspond au changement du type de détecteur du spectrophotomètre. Le bruit observé pour les plus grandes longueurs d'onde provient de la limite de sensibilité du détecteur InGaAs. Ces déviations expérimentales ont de fortes répercussions sur les valeurs de l'indice de réfraction, comme on peut l'observer sur la Figure II.17b. Il est donc nécessaire d'acquérir les spectres dans des conditions optimales.

Calcul de l'indice de réfraction du film mince

Le calcul de l'indice de la couche est basé sur la résolution du système d'Equations II.11 et II.12 par la méthode des moindres carrés. En effet, la fonction réciproque de $KT(\lambda, n, \kappa, e_p, n_s, \kappa_s, e_s)$ n'ayant d'expression analytique, on va utiliser la méthode des

moindres carrés, pour trouver les couples (n, κ) qui correspondent aux valeurs $(\mathcal{T}_{exp}, \mathcal{R}_{exp})$ mesurées expérimentalement, en minimisant la fonction Δ :

$$\Delta(\lambda, n, \kappa) = \{(\mathcal{T}_{exp}; \mathcal{R}_{exp}) - KT(\lambda, n, \kappa, e_p, n_s, \kappa_s, e_s)\}^2 \quad (\text{II.15})$$

e_p , $n_s(\lambda)$, $\kappa_s(\lambda)$ et e_s sont considérés comme connus, de ce fait la fonction Δ dépend des seules grandeurs suivantes : λ , n et κ .

La méthode d'inversion utilisée consiste à tracer la fonction Δ dans l'espace (λ, n, κ) et de considérer les valeurs les plus proches de 0 comme des solutions potentielles. Une fois toutes ces solutions potentielles calculées, la discrimination entre des solutions multiples s'effectue en considérant les critères physiques suivant :

- Les fonctions $n(\lambda)$ et $\kappa(\lambda)$ sont continues.
- Les valeurs de $n(\lambda = 400\text{--}800\text{ nm})$ sont reportées dans la littérature pour de l'oxyde stannique et sont comprises entre 1,6 et 2,1. De plus, dans ce domaine de longueurs d'onde, on fait l'hypothèse que $n(\lambda)$ décroît, car ce domaine spectral correspond à des énergies légèrement inférieures à la largeur de bande interdite du matériau. Au voisinage de la longueur d'onde typique de transition inter-bandes (λ_0), la relation de dispersion $n(\lambda)$ est décrite par un oscillateur de Lorentz (Equation A.1 page 203). Dans ces conditions $n(\lambda > \lambda_0)$ décroît.

Dans un premier temps, la validité de la méthode a été montrée à l'aide d'un film test dont la relation de dispersion est connue, comme cela est présenté en Annexe A page 203. Ensuite, la méthode a pu être appliquée aux films minces d'oxyde stannique élaborés, tel que le montrent les deux prochaines parties, où deux échantillons de rugosité différente vont être étudiés.

Résultats obtenus avec des films de $\text{SnO}_2\text{:F}$ faiblement rugueux

La procédure d'inversion a d'abord été effectuée sur un échantillon élaboré à partir de dibutyldiacétate d'étain. En effet, l'emploi de ce précurseur produit des films dont la rugosité de surface est faible en raison d'une croissance de grains dépourvus de terminaisons pyramidales. Ainsi, la restriction du modèle aux interfaces planes est pleinement remplie pour ces films.

Dans un premier temps, la fonction $\Delta(\lambda, n, \kappa)$ est tracée dans le plan (n, κ) pour différentes longueurs d'onde (Figure II.18) en prenant une épaisseur voisine de celle déterminée par MEB. Les minimums locaux sont en nombre réduit (excepté à faible longueur d'onde), ainsi la procédure d'inversion peut être appliquée.

Il est alors possible de représenter, pour différentes épaisseurs étudiées, les minimums de $\Delta(\lambda, n, \kappa)$ en fonction de n et λ , (Figure II.19), comme détaillé en Annexe A Figure A.5 page 208. En considérant les critères physiques précédemment évoqués, il est nécessaire que $n(\lambda)$ soit une fonction continue décroissante et comprise entre 1,6 et 2,1 dans le domaine de longueurs d'onde du visible. Ainsi, la solution physique correspond à la courbe étoilée pour $e_p = 400\text{ nm}$ (Figure II.19c)

On peut donc d'obtenir $n(\lambda)$ et $\kappa(\lambda)$ présentés Figure II.20a. L'échantillon étant faiblement dopé ($n_c = 0,9 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$), l'influence des porteurs libres se traduit seulement par une augmentation de κ pour $\lambda > 800\text{ nm}$. Afin de vérifier que les valeurs de l'indice sont correctes, la transmittance \mathcal{T}_{KT} et réflectance \mathcal{R}_{KT} sont calculées à l'aide de la formule de Kotlikov et Tereshchenko et sont comparées aux valeurs expérimentales \mathcal{T}_{exp} et \mathcal{R}_{exp} sur la Figure II.20b. L'accord obtenu est satisfaisant.

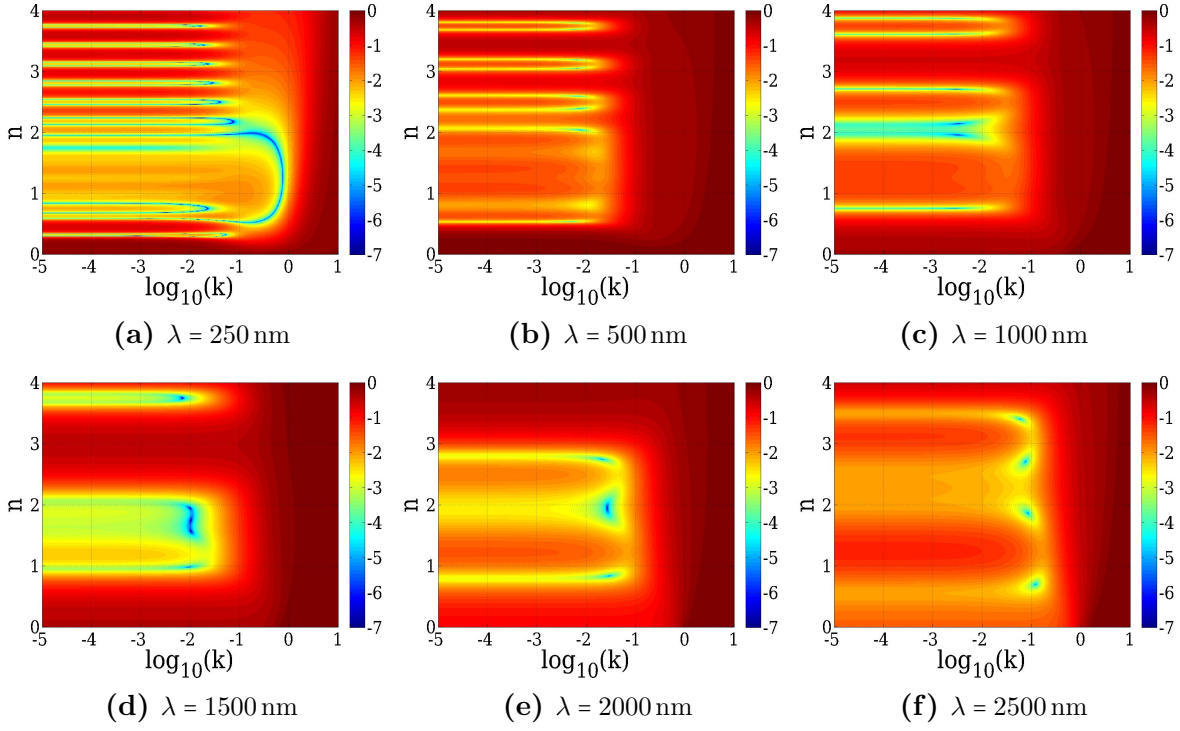


Figure II.18 – Représentation de $\log_{10}(\Delta(\lambda, n, \kappa))$ en fonction de n et κ pour différentes longueurs d'onde.

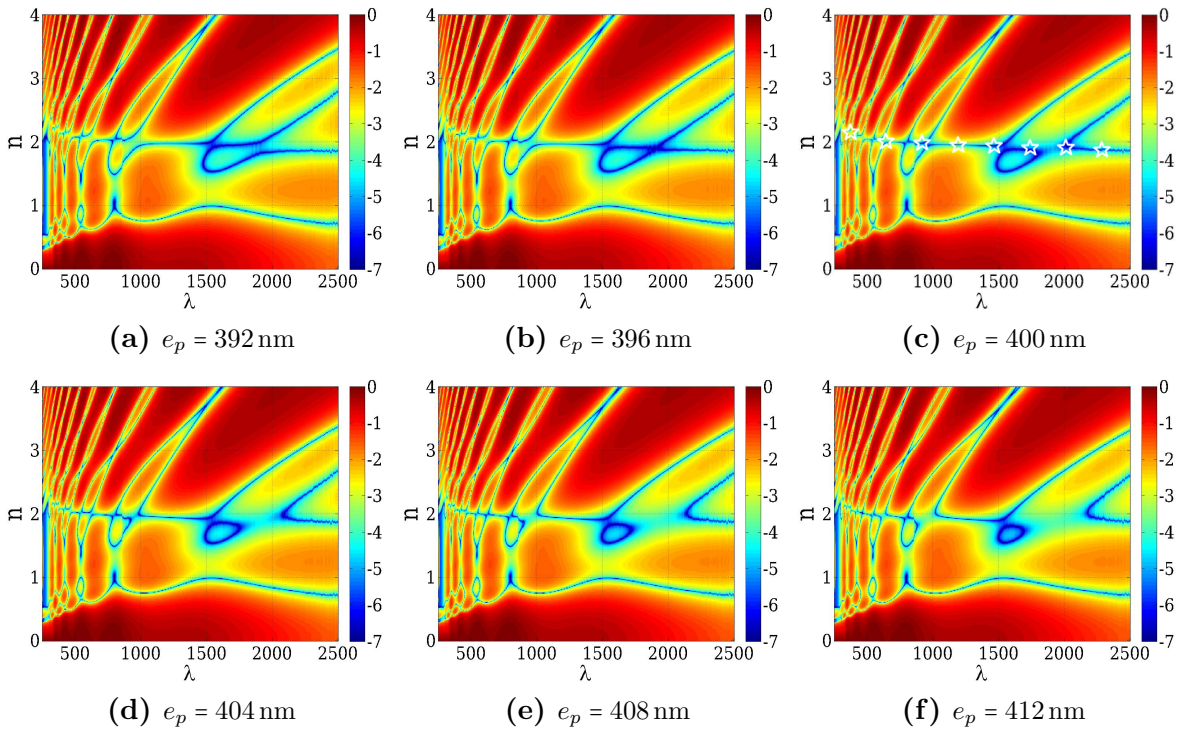


Figure II.19 – Représentation de $\log_{10}(\min\{\Delta(\lambda, n, \kappa, e_p)\})$ en fonction de n et λ pour différentes valeurs supposées de e_p avec $\kappa(\lambda) \in [\kappa_a(\lambda) \pm \delta_{\kappa_a}(\lambda)]$.

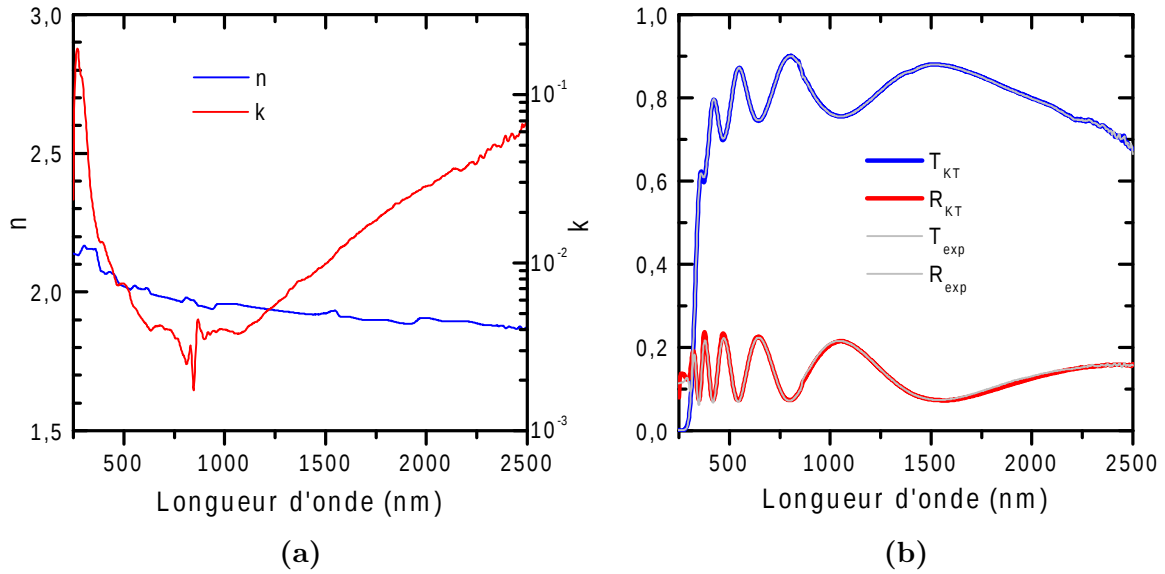


Figure II.20 – (a) Indice de réfraction calculé pour une couche mince d'oxyde stannique faiblement rugueuse. (b) Comparaison des spectres de transmittance T_{KT} et réflectance R_{KT} calculés à partir des valeurs de n et k avec les spectres expérimentaux.

Résultats obtenus avec des films de $\text{SnO}_2\text{:F}$ rugueux

Dans un second temps, la procédure d'inversion a été effectuée sur des échantillons élaborés à partir de chlorure d'étain. Ces films présentent des grains ayant des terminaisons pyramidales et diffusent légèrement la lumière pour les faibles longueurs d'onde ($\lambda < 700\text{ nm}$). Dans ce cas, l'hypothèse du modèle selon laquelle les interfaces sont planes n'est plus tout à fait satisfaite. Cependant, la méthode de mesure reste applicable dans une large gamme spectrale.

De la même manière que précédemment, la multiplicité des solutions est évaluée à l'aide de la représentation de $\Delta(\lambda, n, k)$ en fonction de n et k pour différentes longueurs d'onde (Figure II.21). Excepté pour $\lambda = 250\text{ nm}$, le nombre réduit de solutions permet d'envisager l'inversion.

Les minimums de $\Delta(\lambda, n, k)$ en fonction de n et λ sont représentés sur la Figure II.22. La recherche d'une solution physique pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm ne présente pas de difficulté particulière. En revanche, pour des longueurs d'onde inférieures, il n'est pas possible de trouver une épaisseur pour laquelle une solution physique existe. En effet, les boucles bleues visibles pour les faibles longueurs d'onde, qui représentent les solutions du système, ne se rejoignent pas parfaitement pour former une courbe continue strictement décroissante. Ceci est attribué à la diffusivité de l'échantillon et sa rugosité de surface. Dans ce cas, la courbe $n(\lambda)$ est ajustée au mieux pour satisfaire les critères de discrimination et minimiser Δ ($e_p = 312\text{ nm}$).

On peut donc obtenir $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ présentés Figure II.23a. L'échantillon étant plus fortement dopé que le précédent ($n_c = 4,3 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$), l'influence des porteurs libres se traduit par une augmentation de k et une chute de n pour $\lambda > 800\text{ nm}$. La transmittance T_{KT} et la réflectance R_{KT} sont calculées à l'aide de la fonction KT et sont comparées aux valeurs expérimentales T_{exp} et R_{exp} sur la Figure II.23b.

L'accord obtenu est satisfaisant pour le domaine infrarouge. Des désaccords sont ob-

servables dans la partie visible et proche UV, notamment entre les spectres de réflectance. Ceci est attribuable au modèle utilisé, qui considère des interfaces planes alors que la surface du film mince est rugueuse.

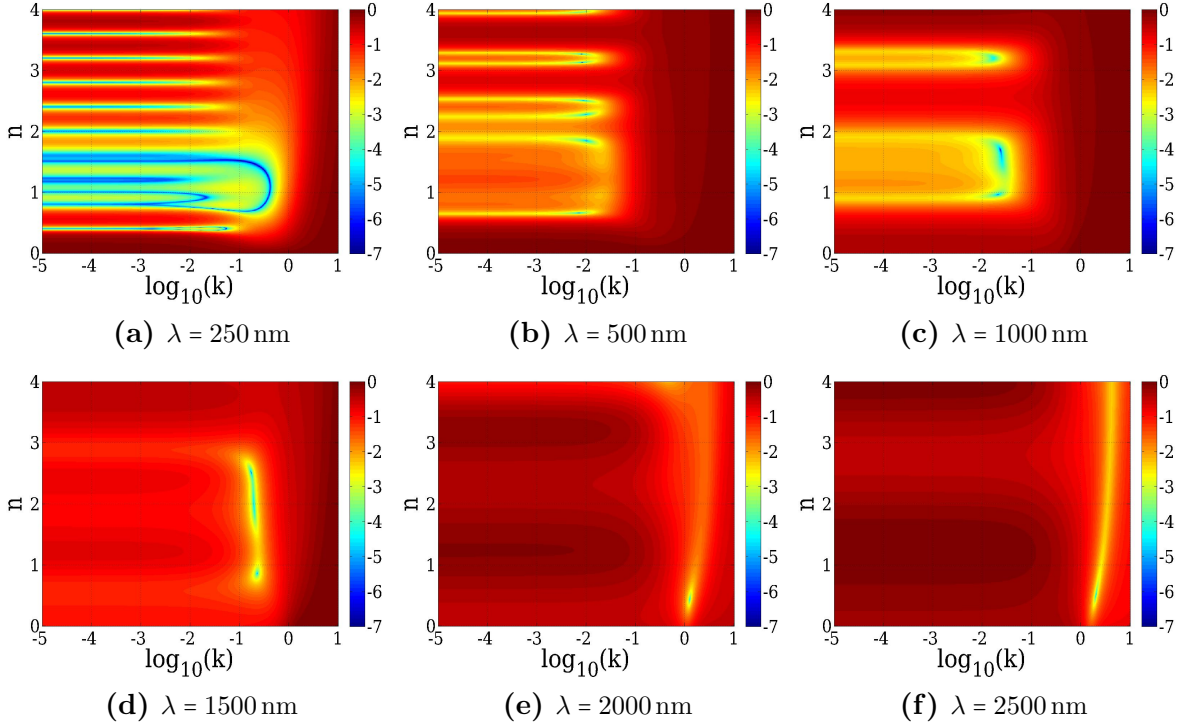


Figure II.21 – Représentation de $\log_{10}(\Delta(\lambda, n, \kappa))$ en fonction de n et κ pour différentes longueurs d'onde.

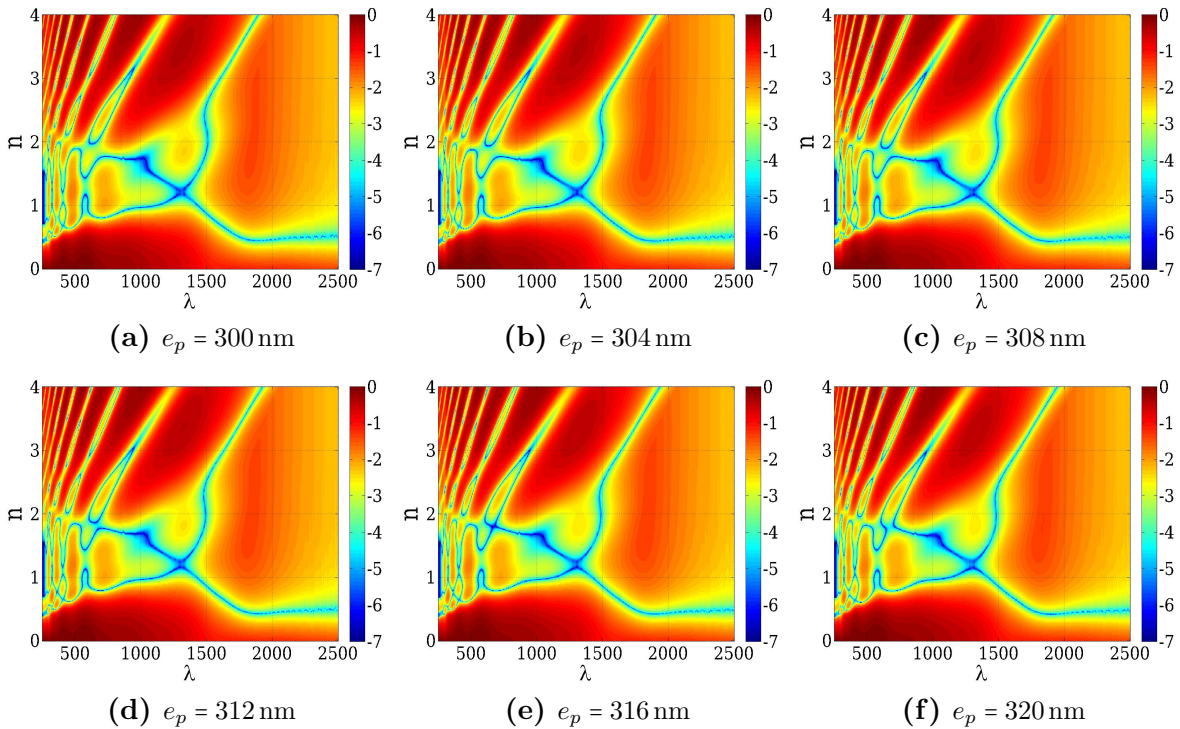


Figure II.22 – Représentation de $\log_{10}(\min\{\Delta(\lambda, n, \kappa, e_p)\})$ en fonction de n et λ pour différentes valeurs supposées de e_p avec $\kappa(\lambda) \in [\kappa_a(\lambda) \pm \delta_{\kappa_a}(\lambda)]$.

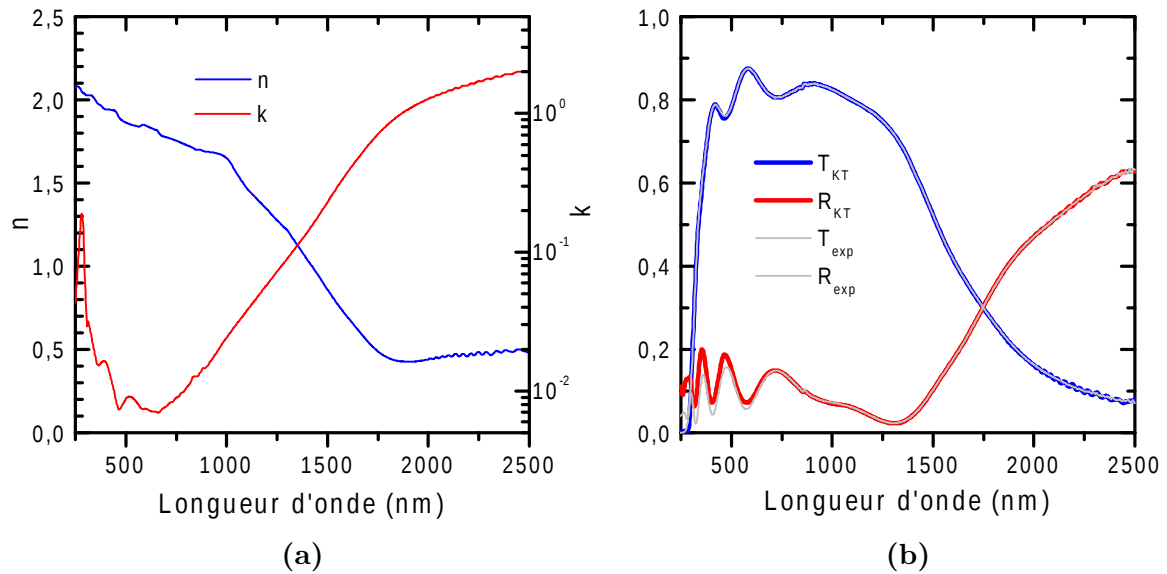


Figure II.23 – (a) Indice de réfraction calculé pour une couche mince d'oxyde stannique rugueuse. (b) Comparaison des spectres expérimentaux avec les spectres de transmittance T_{KT} et réflectance R_{KT} calculés à partir des valeurs de n et k .

Conclusion

Une méthode de calcul de l'indice de réfraction d'un film mince a été présentée. Celle-ci nécessite la mesure de la transmittance et de la réflectance du film déposé sur son substrat et du substrat seul. Le calcul repose sur la méthode des moindres carrés et sur la représentation graphique de la fonction à minimiser. Cette méthode originale permet de savoir rapidement si le calcul aboutira à des solutions fiables ou au contraire si les valeurs de l'indice de réfraction obtenues sont sujettes à controverse.

Dans le cas des couches minces d'oxyde stannique étudiées, il a été possible de calculer des valeurs précises de n et k sur une large gamme spectrale couvrant le visible et le proche infrarouge. Ces valeurs seront utilisées par la suite afin de déterminer le coefficient d'absorption et la constante diélectrique des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Cette méthode d'extraction de \tilde{n} à partir de \mathcal{T} et \mathcal{R} a été confrontée à des mesures par ellipsométrie spectroscopique (présentées en Annexe A page 209). Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord, ce qui valide la technique d'extraction développée dans le cadre de ce travail.

Cependant, il faut noter que le calcul des indices dépend fortement du matériau et du substrat utilisé. Des mesures complémentaires ont été réalisées sur des couches minces de TiO_2 déposées sur quartz. Pour ces échantillons, seule la partie réelle de l'indice de réfraction a pu être déterminée car la valeur de la partie imaginaire admettait un continuum de possibilités.

II.3.3 Mesures électriques sur couches minces

La connaissance de la valeur de la résistivité ρ , obtenue par mesure 4 pointes alignées ou Van der Pauw, et de la densité de porteurs n_c , mesurée par effet Hall, permet de calculer une valeur effective de la mobilité des porteurs majoritaires μ_H grâce à la formule suivante :

$$\mu_H = \frac{1}{|q|n_c\rho} \quad (\text{II.16})$$

Par la suite, ces trois méthodes de mesures vont être décrites.

II.3.3.a Mesure 4 pointes alignées

Le montage électrique présenté à la Figure II.24 permet de mesurer la résistance carrée R_\square d'une couche mince et d'en déduire sa résistivité ρ lorsque son épaisseur e_p est connue :

$$\rho = R_\square e_p \quad (\text{II.17})$$

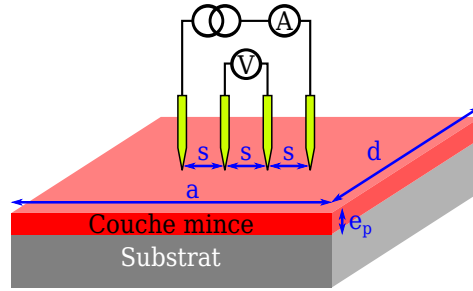


Figure II.24 – Illustration du montage permettant la mesure de la résistance carrée d'une couche mince avec 4 contacts alignés.

La valeur de la résistance carrée est calculée à l'aide de la formule suivante, valable pour une couche rectangulaire déposée sur un substrat isolant [Smits 1958] :

$$R_\square = \pi \frac{V}{I} \frac{\ln 2}{\ln\left(\frac{\sinh(\frac{e_p}{2s})}{\sinh(\frac{e_p}{2s})}\right)} \left[\frac{\pi s}{d} + \ln\left(\frac{1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}}{1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}}\right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{2\pi(\frac{a}{s}-2)ms}}}{m} \frac{(1 - e^{-\frac{6\pi ms}{d}})(1 - e^{-\frac{2\pi ms}{d}})}{1 + e^{-\frac{2\pi ma}{d}}} \right]^{-1} \quad (\text{II.18})$$

où V est la tension mesurée aux bornes des deux pointes internes, I est le courant injecté entre les deux pointes externes, a et d sont les dimensions de l'échantillon telles que reportées sur la Figure II.24 et s est la distance entre deux pointes consécutives. La géométrie du système utilisé pour cette étude est telle que : $\frac{a}{d} = 3$, $\frac{d}{s} = 25$ et $\frac{s}{e_p} > 1000$. Dans ce cas, la formule suivante peut être utilisée avec une erreur inférieure à 2 % :

$$R_\square = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (\text{II.19})$$

L'intensité du courant appliqué est ajustée afin d'obtenir une tension de l'ordre du millivolt, ceci afin d'obtenir une tension suffisamment élevée pour améliorer la précision de la mesure tout en limitant le courant afin de ne pas chauffer la couche mince. Pour la majorité des échantillons testés, un courant de 0,5 à 1 mA a été utilisé.

II.3.3.b Mesure Van der Pauw

Cette technique permet également de mesurer la résistivité ρ d'une couche mince, connaissant son épaisseur e_p , les valeurs obtenues avec les deux méthodes de mesures sont équivalentes. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons découpés selon un carré de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. La prise de contact est réalisée sur les coins tel que le montre la Figure II.25. Le caractère ohmique de chaque contact est testé au préalable. Un courant de $0,5 \text{ mA}$ a été appliqué pour effectuer les mesures. La résistivité est obtenue grâce à la relation :

$$\rho = \frac{\pi e_p}{\ln 2} \frac{R_{ab,cd} + R_{bc,da}}{2} f_{VdP} \quad (\text{II.20})$$

$R_{ab,cd}$ et f_{VdP} sont définis par les formules suivantes :

$$R_{ab,cd} = \frac{V_{ab}}{I_{cd}} \quad (\text{II.21})$$

$$\cosh \left\{ \frac{\frac{R_{ab,cd}}{R_{bc,da}} - 1}{\frac{R_{ab,cd}}{R_{bc,da}} + 1} \frac{\ln 2}{f_{VdP}} \right\} = \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f_{VdP}} \right) \quad (\text{II.22})$$

En pratique, la permutation circulaire des indices ab, cd et ba, dc permet d'obtenir 8 valeurs de R qui sont proches dans le cas d'un échantillon carré. La résistivité est alors calculée en prenant la moyenne des valeurs de ρ obtenues pour chaque configuration.

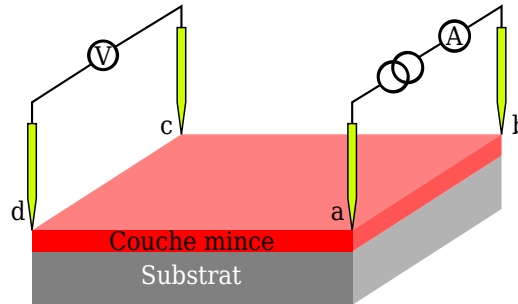


Figure II.25 – Illustration du montage utilisé pour les mesures Van der Pauw.

II.3.3.c Mesure par effet Hall

Cette méthode donne accès à la densité n_c des porteurs de charge majoritaires, lorsque l'on peut négliger les porteurs minoritaires, ce qui est le cas pour un semi-conducteur dégénéré. La géométrie du montage (voir Figure II.26) est similaire à celle utilisée pour les mesures Van der Pauw. Un champ magnétique B d'une intensité de $0,5 \text{ T}$ perpendiculaire à la couche mince est appliqué et un courant I est imposé entre deux coins opposés, par exemple a et c. Les porteurs de charge, subissant la force de Lorentz, vont s'accumuler sur un des coins b ou d, créant ainsi une tension V_{db} . A l'équilibre, les composantes électriques et magnétiques de la force de Lorentz selon la direction bd s'annulent. Dans ces conditions, le type de porteurs majoritaires et leur densité n_c peuvent être évalués à l'aide de la formule suivante :

$$V_{db} = \frac{I_{ac} B}{q n_c e_p} \iff q n_c = \frac{B}{e_p R_{db,ac}} \quad (\text{II.23})$$

où q est la charge des porteurs majoritaires.

Comme pour les mesures Van der Pauw, il est possible d'obtenir 8 valeurs pour n_c par permutation circulaire des indices ac, db et inversion du sens du champ magnétique, la valeur moyenne est alors prise en compte.

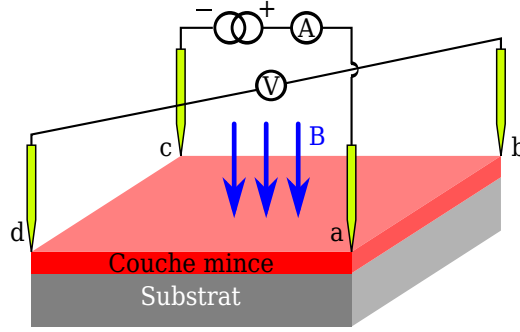


Figure II.26 – Illustration du montage permettant les mesures par effet Hall.

II.3.4 Caractérisations des cellules solaires à colorant

II.3.4.a Caractéristique $J(V)$

La mesure de la densité de photocourant en fonction de la tension de la cellule solaire sous éclairage permet de calculer son rendement global de conversion. La cellule peut être modélisée par le circuit équivalent de la Figure II.27. Une résistance série R_{serie} permet de prendre en compte la résistance des matériaux, dans notre cas, l'oxyde stannique et de zinc, l'électrolyte et le platine, mais aussi les résistances d'interfaces et de contacts. Une diode caractérisée par une densité de courant de saturation J_0 et un facteur d'idéalité n_{id} modélise la jonction matériau de type n / absorbeur / matériau de type p. La photogénération des porteurs est décrite par une source de courant débitant une densité de courant J_{ph} qui est nulle sans éclairage. Une résistance parallèle $R_{//}$ permet de prendre en compte les phénomènes de recombinaisons et de court-circuits. Un tel circuit peut être décrit par l'équation de Shockley [Kippelen 2009] :

$$J = \frac{R_{//}}{R_{//} + R_{serie}} \left[J_0 \left\{ \exp \left(\frac{e(V - JR_{serie}A)}{n_{id}k_B T} \right) - 1 \right\} - \left(J_{ph} - \frac{V}{R_{//}A} \right) \right] \quad (\text{II.24})$$

où J , V et A sont respectivement la densité de courant, la tension et la surface de la cellule. k_B est la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire.

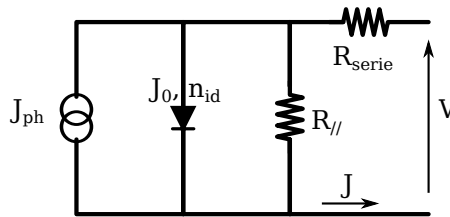


Figure II.27 – Circuit équivalent d'une cellule solaire.

La courbe $J(V)$ admet deux asymptotes qui permettent de calculer la valeur des deux résistances comme représenté sur la Figure II.28. Pour une forte polarisation directe, le courant passant par $R_{//}$ peut être négligé par rapport à celui passant par la diode. Dans ces conditions, la chute de tension s'effectue au niveau de R_{serie} , d'où :

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{dJ}{dV} = \frac{1}{R_{serie} A} \quad (\text{II.25})$$

Pour une forte polarisation inverse le courant passant dans la diode est J_0 . Ainsi, en admettant que $R_{//} \gg R_{serie}$, ce qui est le cas pour des cellules solaires efficaces, on obtient :

$$\lim_{V \rightarrow -\infty} \frac{dJ}{dV} = \frac{1}{(R_{//} + R_{serie}) A} \simeq \frac{1}{R_{//} A} \quad (\text{II.26})$$

Le rendement global η de la cellule est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\eta = \frac{\max(V \times J(V))}{\Phi_{lum}} = \frac{V_{oc} J_{sc} ff}{\Phi_{lum}} \quad (\text{II.27})$$

où Φ_{lum} est le flux d'énergie lumineuse incident appelé irradiance, V_{oc} est la tension de circuit ouvert, J_{sc} est la densité de courant de court-circuit et ff est le facteur de forme ($ff = \frac{\max(V \times J(V))}{V_{oc} J_{sc}}$). Cette dernière grandeur rend compte de l'idéalité de la cellule en tant que source de courant et de tension, le comportement idéal étant caractérisé par $ff = 1$.

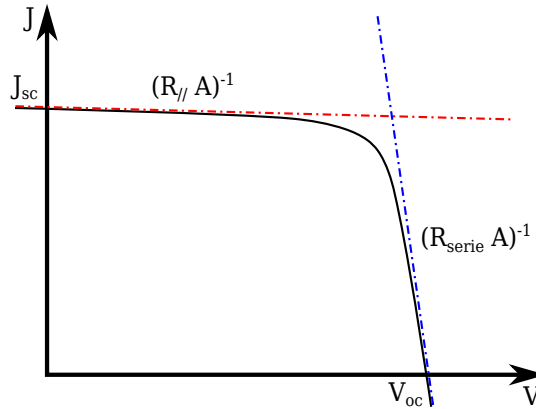


Figure II.28 – Courbe $J(V)$ d'une cellule solaire et ses asymptotes.

La mesure des courbes $J(V)$ a été effectuée en connectant la cellule à un multimètre couplé à une source de courant ou de tension (Keithley 2400). L'appareil impose une tension de $-0,2$ à $+1$ V et mesure le courant.

Afin d'éclairer la cellule avec un spectre proche du standard AM1.5 normalisé à 1 kW.m^{-2} , un simulateur solaire muni d'une lampe au xénon a été utilisé. L'alimentation du simulateur permet d'ajuster et de stabiliser la puissance lumineuse délivrée. Avant chaque utilisation, cette dernière est ajustée à l'aide d'une photodiode en silicium et d'un puissance-mètre, calibrés à l'aide des données constructeur et de mesures effectuées sur un simulateur solaire utilisant également une lampe au xénon.

De récentes calibrations à l'aide d'une cellule étalon indiquent que certaines mesures ont été effectuées sous un éclairage de $1,1 \text{ kW.m}^{-2}$, la valeur de l'éclairement est indiquée donc indiqué pour chaque mesure.

II.3.4.b Efficacités quantiques et collection de la lumière

L'efficacité quantique peut faire référence à plusieurs grandeurs spectrales. L'efficacité quantique externe *EQE* est définie comme le rapport entre le nombre d'électrons récoltés en condition de court-circuit et le nombre de photons incidents. La cellule est éclairée avec une lumière blanche et une composante monochromatique est ajoutée pour réaliser la mesure.

Dans le domaine des cellules solaires à colorant, l'*IPCE* (de l'anglais incident photon to current efficiency) est plus communément utilisée [Nazeeruddin 1993] :

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc J_{sc}(\lambda)}{e\lambda\Phi(\lambda)} \quad (\text{II.28})$$

où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière et $\Phi(\lambda)$ l'irradiance spectrale, la cellule étant éclairée uniquement avec une lumière monochromatique. Ces mesures ont été effectuées en couplant le simulateur solaire à un monochromateur, qui se comporte comme un filtre passe-bande ayant une largeur spectrale de 20 nm. L'irradiance spectrale est mesurée à l'aide d'une photodiode.

L'efficacité de conversion d'un photon absorbé en courant *APCE* (de l'anglais absorbed photon to current conversion efficiency) est définie comme le rapport entre le nombre d'électrons récoltés en condition de court-circuit et le nombre de photons monochromatiques incidents réellement absorbés par l'absorbeur de la cellule. L'*APCE* est calculée à partir de l'*IPCE*. Lorsque cette grandeur est calculée à partir de l'*EQE*, elle est appelée efficacité quantique interne *IQE* (de l'anglais internal quantum efficiency)

La fraction de ces photons absorbés par rapport aux photons incidents est appelée absorptance \mathcal{A} (équation II.9 page 68) ou *LHE* (de l'anglais light harvesting efficiency). Cette quantité est évaluée par mesure de l'absorbance *Abs* du colorant une fois chimisorbé à la surface de l'oxyde nanostructuré :

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-Abs(\lambda)} \quad (\text{II.29})$$

Les nanostructures diffusent la lumière, par conséquent, les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'une sphère intégrant. La lumière blanche du simulateur est guidée vers la sphère par une fibre optique. La lumière ressortant de la sphère est guidée vers un spectrophotomètre, où les différentes longueurs d'onde du rayonnement sont séparées par un réseau, puis l'intensité lumineuse est mesurée par un capteur de type CCD. Un échantillon non coloré est utilisé comme référence.

L'*IPCE*, la *LHE* et l'*APCE* sont reliées par la relation suivante [Halme 2008] :

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times APCE(\lambda) \quad (\text{II.30})$$

Dans le cas des cellules solaires à colorant, l'*APCE* peut être décomposée en deux termes distincts. En effet, une fois que l'électron est sur un niveau excité du colorant, il doit être injecté dans l'oxyde avec un rendement d'injection ϕ_{inj} , puis rejoindre l'oxyde transparent conducteur avec un rendement de collecte η_{col} avant de rejoindre le circuit externe [Halme 2008] :

$$APCE(\lambda) = \phi_{inj}(\lambda) \times \eta_{col}(\lambda) \quad (\text{II.31})$$

L'évaluation des deux termes de droite peut être réalisée par des mesures résolues en temps telles que décrites par la suite.

II.3.4.c Mesure des temps caractéristiques de collection ou de recombinaison des électrons

Les mesures dynamiques sur les cellules solaires ont été réalisées grâce à l'étude de la variation temporelle de J_{sc} ou V_{oc} , suite à une faible modulation de l'intensité lumineuse incidente. Le montage présenté sur la Figure II.29 a été utilisé.

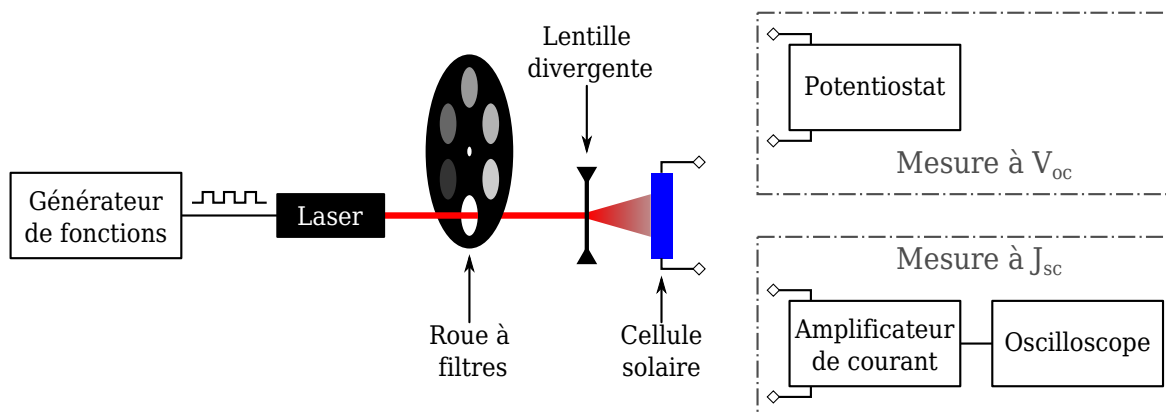


Figure II.29 – Montage expérimental de mesure des temps caractéristiques de transport (à J_{sc}) ou de recombinaison (à V_{oc}) des électrons.

Une diode laser émettant à une longueur d'onde de 685 nm et commandée par un signal analogique 0–5 V a été utilisée comme source lumineuse. Le faisceau laser traverse une roue sur laquelle sont placés des filtres de densité optique $DO = [0; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,5]$ ⁵. Ceci permet de faire varier l'intensité lumineuse arrivant sur la cellule. Ensuite, le faisceau traverse une lentille divergente afin d'obtenir une surface éclairée de 0,25 cm². Le signal analogique qui commande la puissance de la diode laser présente une composante continue de 1,2 V, ce qui permet d'obtenir un courant de court-circuit de la cellule comparable à celui obtenu avec un simulateur solaire. Une composante créneau de $60 \cdot 10^{-3}$ V, superposée à la composante continue, assure une modulation de l'intensité lumineuse de 5 %. De façon générale, il faut limiter autant que possible l'amplitude de la modulation pour pouvoir considérer celle-ci comme une faible perturbation, tout en gardant un rapport signal/bruit suffisant au niveau du courant ou de la tension. La période du créneau est choisie de manière à être grande devant le temps caractéristique mesuré. Ainsi, la fréquence sélectionnée pour les mesures de J_{sc} et de V_{oc} est de 1 et 0,05 Hz respectivement.

Ces mesures résolues en temps ont permis de calculer les temps caractéristiques de transport et de recombinaison. La méthode de calcul sera exposée lors du Chapitre V page 173.

II.3.4.d Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance permet de caractériser le transport des électrons dans les différents matériaux de la cellule ainsi que leurs transferts au niveau des différentes interfaces de la cellule, notamment à l'interface ZnO / colorant / électrolyte, et de construire un circuit équivalent de la cellule. L'utilisation de cette méthode pour caractériser les cellules solaires à colorant a été reporté par plusieurs auteurs [Bisquert 2002], [Kern 2002] et [Adachi 2006].

5. $DO = -\log_{10}(\text{Transmittance})$.

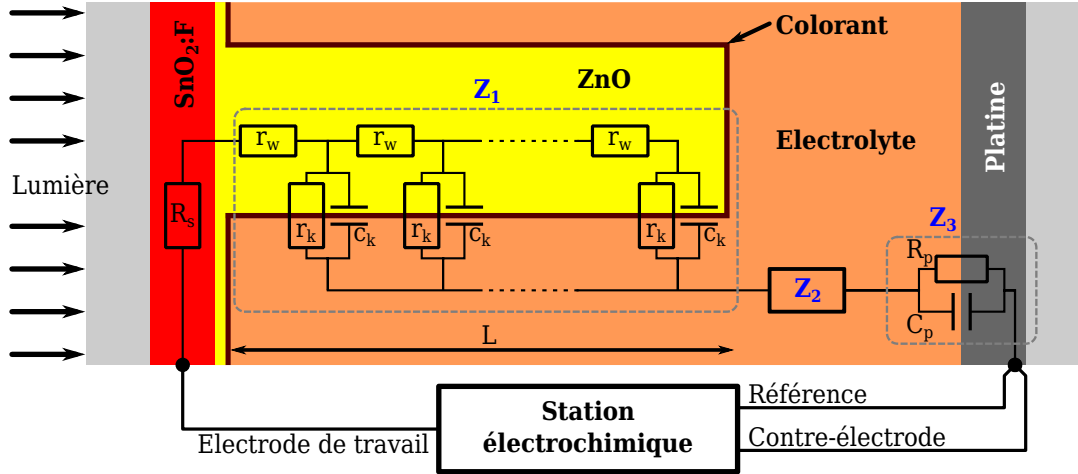


Figure II.30 – Schéma du circuit équivalent de la cellule et montage expérimental de mesures d'impédance électrochimique (adapté de [Li 2008]).

Cette technique consiste à exciter un système électrochimique avec une tension sinusoïdale $U = U_0 \exp(j\omega t)$ et à étudier la réponse en courant $I = I_0 \exp(j(\omega t - \phi))$, où U_0 et I_0 sont les amplitudes, t le temps, ω la pulsation, ϕ le déphasage et $j \equiv \sqrt{-1}$, l'impédance Z étant définie comme $Z = \frac{U}{I}$.

Les mesures ont été effectuées avec une station électrochimique VMP2 Biologic dans les conditions suivantes :

- La photoanode est connectée à l'électrode de travail. L'électrode de référence et la contre-électrode sont connectées à l'électrode de platine, ce qui équivaut à une mesure à deux électrodes.
- La cellule est placée sous l'éclairement d'un simulateur solaire délivrant une puissance de 1000 W.m^{-2} .
- Le point de fonctionnement de la cellule est fixé à V_{oc} .
- L'excitation appliquée présente une amplitude fixe de 10 mV et une fréquence variable allant de 100 kHz à 0,2 Hz avec 10 mesures par décade.

Les cellules solaires à colorant peuvent être modélisées par le circuit représenté sur la Figure II.30. Celui-ci comporte 4 termes distincts qui correspondent aux différentes parties de la cellule :

$$Z = R_s + Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (\text{II.32})$$

R_s est une résistance série qui rend compte de la résistance électrique associée à la traversée du $\text{SnO}_2\text{:F}$, du platine ou des contacts aux bornes de la cellule. Elle est modélisée par une résistance idéale. De ce fait, sa valeur ne dépend pas de la fréquence.

Z_1 est le terme qui correspond au transfert de charges à l'interface ZnO / colorant / électrolyte et au transport des charges dans l'oxyde de zinc. Il peut être exprimé sous la forme suivante [Adachi 2006] :

$$Z_1 = \sqrt{\frac{R_w R_k}{(1 + \frac{j\omega}{\omega_k})}} \coth \sqrt{\left(\frac{R_w}{R_k}\right) \left(1 + \frac{j\omega}{\omega_k}\right)} \quad (\text{II.33})$$

où R_w est la résistance de la structure de ZnO, R_k est la résistance de transfert de charges de l'interface ZnO / colorant / électrolyte et ω_k est le taux de recombinaison des électrons de cette même interface. Ces paramètres peuvent être exprimés à l'aide des grandeurs représentées sur la Figure II.30 de la manière suivante : $R_w = r_w L$, $R_k = \frac{r_k}{L}$ et $\omega_k = \frac{1}{r_k c_k}$, où r_w , r_k et c_k sont respectivement, les éléments résistifs du ZnO et de l'interface, et capacitifs de l'interface, distribués sur toute l'épaisseur L de la couche poreuse de ZnO. r_w et r_k n'ont pas la même dimension, puisque le premier est la résistance linéique de l'oxyde et le second est la résistivité d'interface ρ ($\Omega \cdot m^2$) de l'interface ZnO / colorant / électrolyte divisée par la surface développée par unité d'épaisseur. Cependant, ces deux grandeurs dépendent de la même façon de l'aire de la cellule A :

$$r_w = \frac{\rho_{ZnO}}{A(1 - \mathcal{P})} \quad r_k = \frac{\rho}{AS} \quad (II.34)$$

où ρ_{ZnO} est la résistivité effective du ZnO, \mathcal{P} est la porosité et \mathcal{S} la surface spécifique exprimée en $m^2 \cdot m^{-3}$ de la photoanode nanostructurée. La mesure de cette impédance permet donc d'obtenir des informations sur le transport des électrons dans le ZnO ainsi que leurs recombinaisons à l'interface ZnO / colorant / électrolyte.

Z_2 est l'impédance associée au transport des charges dans l'électrolyte, qui est modélisée par une impédance de Nernst [Kern 2002]. Dans le cas où l'impédance est due uniquement à la diffusion des ions et que le courant électrique n'a pas de composante continue, Z_2 peut être calculée grâce à l'expression suivante si les espèces oxydantes et réductrices sont toutes les deux chargées [Macdonald 1987][Barsoukov 2005] :

$$Z_2 = \frac{RT}{n_{redox}^2 F^2} \frac{\delta}{D_{Ox} C_{Ox}^0 A} \frac{\tanh \sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{Ox}}}}{\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{Ox}}}} + \frac{RT}{n_{redox}^2 F^2} \frac{\delta}{D_{Red} C_{Red}^0 A} \frac{\tanh \sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{Red}}}}{\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{Red}}}} \quad (II.35)$$

où R est la constante des gaz parfaits, n_{redox} est le nombre d'électrons transférés à chaque réaction d'oxydoréduction (2 dans le cas de I_3^-/I^-), F est la constante de Faraday, A la surface de la cellule. S'il n'y a pas de convection, δ correspond à la distance entre les deux électrodes. Enfin D_{Ox} , D_{Red} et C_{Ox}^0 , C_{Red}^0 sont les coefficients de diffusion et les concentrations nominales des espèces redox dans l'électrolyte. Dans le cas des électrolytes utilisés, $D_{Ox} \simeq D_{Red}$ et $C_{Ox}^0 \ll C_{Red}^0$ conduisent à la simplification suivante [Hauch 2001] :

$$Z_2 = \frac{RT}{n_{redox}^2 F^2} \frac{\delta}{D_{I_3^-} C_{I_3^-}^0 A} \frac{\tanh \sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{I_3^-}}}}{\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{I_3^-}}}} = R_d \frac{\tanh \sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{I_3^-}}}}{\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_{I_3^-}}}} \quad (II.36)$$

avec $C_{I_3^-}$ la concentration des ions I_3^- , $D_{I_3^-}$ leur coefficient de diffusion et R_d la résistance associée à l'électrolyte. La pulsation caractéristique associée à la diffusion des ions dans l'électrolyte est $\omega_d = \frac{D_{I_3^-}}{\delta^2}$.

Z_3 est l'impédance de l'interface platine / électrolyte, modélisée par un circuit RC parallèle constitué d'une résistance R_{pt} et d'une capacité C_{pt} :

$$Z_3 = \frac{1}{\frac{1}{R_{pt}} + j\omega C_{pt}} = \frac{R_{pt}}{1 + j\omega C_{pt} R_{pt}} = \frac{R_{pt}}{1 + \frac{j\omega}{\omega_{pt}}} \quad (II.37)$$

La pulsation caractéristique de cet élément est $\omega_{pt} = \frac{1}{R_{pt} C_{pt}}$

Les différents paramètres mis en jeu dans ce modèle sont d'abord estimés de manière graphique lorsque cela est possible, puis ils sont ajustés par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel Matlab. La Figure II.31 présente le diagramme de Niquist ($\Re(Z)$ en abscisse et $-\Im(Z)$ en ordonnée) de l'impédance calculée à partir de l'équation II.32, caractéristique de l'impédance d'une cellule solaire à colorant. Cette figure montre également les points remarquables qui permettent de retrouver graphiquement les paramètres du modèle ($R_s = 5 \Omega$, $R_w = 10 \Omega$, $R_k = 50 \Omega$, $\omega_k = 10 \text{ s}^{-1}$, $R_d = 20 \Omega$, $D_{I_3^-} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $R_{pt} = 10 \Omega$, $C_{pt} = 0,1 \mu\text{F}$). La Figure II.32 présente le diagramme de Bode de la même impédance (pulsation ω en abscisse et module $|Z|$ et phase $-\text{Arg}(Z)$ en ordonnée).

Dans cet exemple, les pulsations caractéristiques propres aux différentes parties de la cellule sont distinctes de plusieurs ordres de grandeur, de manière à faciliter l'interprétation. Ceci n'est pas toujours le cas, ce qui complique l'extraction des différents paramètres. Afin de connaître la pertinence des valeurs extraites pour chaque paramètre, une étude de sensibilité paramétrique a été réalisée et est présentée en Annexe B page 211. La représentation d'une interface par un circuit RC reste un cas idéal qui ne permet pas toujours de rendre compte des mesures. On a alors recours à des circuits plus complexes et notamment à des éléments à phase constante (CPE de l'anglais constant phase element) dont la description sera faite au dernier chapitre.

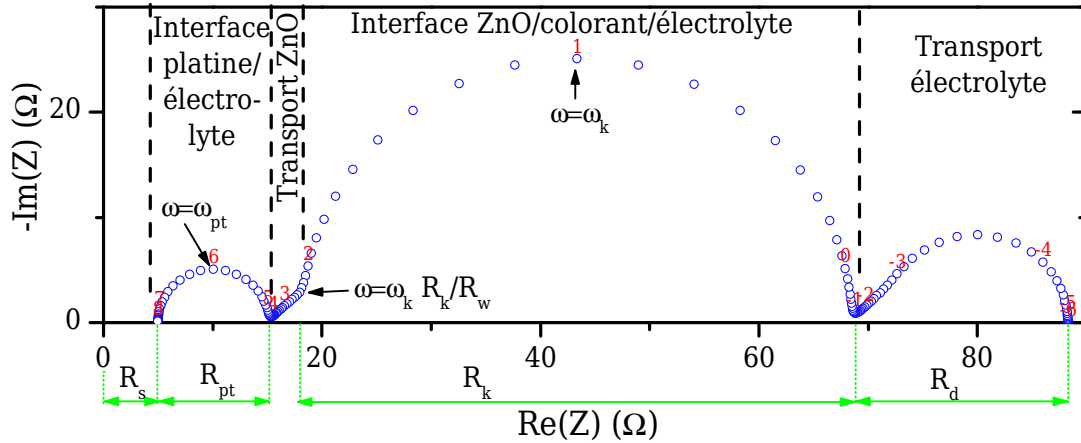


Figure II.31 – Diagramme de Niquist d'un spectre d'impédance calculé à partir de l'équation II.32 (les valeurs de $\log_{10}(\omega)$ sont indiquées au-dessus des points).

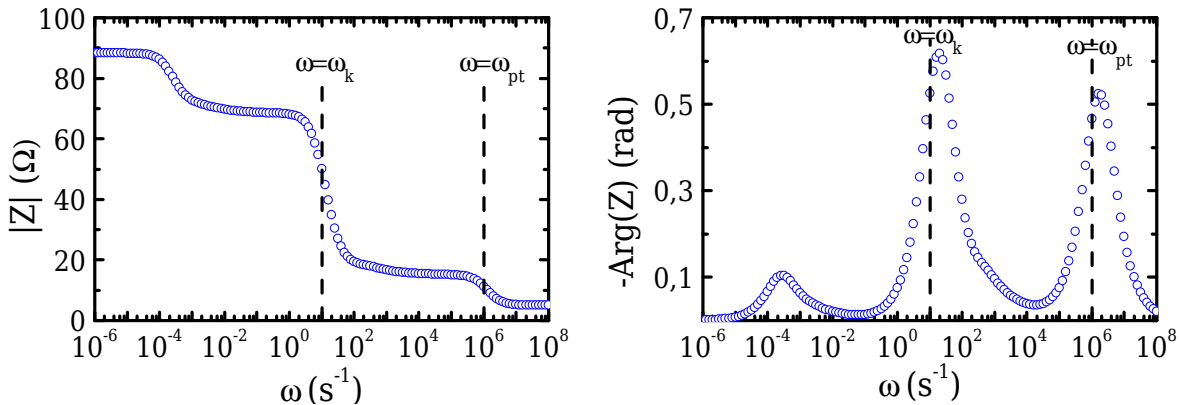


Figure II.32 – Diagramme de Bode du spectre d'impédance représenté sur la Figure II.31.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes techniques de croissance mises en œuvre ont été présentées. Elles ont permis d'élaborer des couches minces d'oxyde stannique utilisées comme conducteur transparent ainsi que des nanostructures d'oxyde de zinc, notamment des nanofils, utilisées comme matériau transporteur d'électrons ayant une surface développée importante. Toutes ces techniques sont des méthodes chimiques : soit des dépôts chimiques à partir d'une phase vapeur (CVD), soit des dépôts chimiques en solution (CBD).

Dans un second temps, la réalisation de cellules solaires à colorant a été décrite. L'architecture et l'assemblage de celles-ci ont été exposés. Les différents constituants ont été passés en revue, en mettant l'accent sur les morphologies des photoanodes utilisées.

Enfin les méthodes de caractérisations, soit des oxydes soit des cellules solaires, ont été abordées dans la dernière partie.

CHAPITRE III

Oxyde stannique dopé au fluor

Sommaire

III.1 Influence des paramètres de dépôt	90
III.1.1 Influence de la température de dépôt	90
III.1.2 Influence du débit de pulvérisation de la solution de précurseur	99
III.1.3 Influence du dopage par le fluor	103
III.1.4 Conclusion	108
III.2 Evolution du film en fonction de son épaisseur	109
III.2.1 Propriétés structurales	109
III.2.2 Propriétés optiques en fonction de l'épaisseur	117
III.2.3 Propriétés électriques	120
III.2.4 Performances des couches élaborées	121
III.3 Transport électronique dans l'oxyde stannique	123
III.3.1 Phénomènes physiques	123
III.3.2 Résultats expérimentaux	126
III.3.3 Mécanismes de diffusion limitants	130
III.4 Conclusion	140

Les propriétés structurales, optiques et électroniques des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ obtenues par pyrolyse d'aérosol font l'objet de ce chapitre. Cette étude a pour but de mieux comprendre les relations qui relient la structure de l'oxyde stannique à ses caractéristiques optiques et électriques. Ceci afin d'optimiser l'élaboration de films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ comme contact électrique transparent et également de contrôler la morphologie de surface de cet oxyde, qui sera utilisé comme substrat pour la croissance de nanofils par la suite. Dans une première partie, l'influence des paramètres d'élaboration est présentée. Dans un second temps, les mécanismes de croissance de la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sont étudiés par le biais de la caractérisation de films de différentes épaisseurs. Enfin, les phénomènes de transport électronique dans ce matériau sont abordés.

III.1 Influence des paramètres de dépôt

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence des principaux paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. L'objectif est de déterminer les conditions optimales de synthèse des couches minces qui seront ensuite intégrées dans les cellules solaires à colorant. Afin de proposer une étude plus rigoureuse, la comparaison des propriétés structurales ou électriques de couches élaborées avec différents paramètres de croissance a été réalisée sur des couches d'épaisseur comparables. L'influence de la température d'élaboration, du débit de pulvérisation de la solution, de la concentration en fluor ainsi que de la nature du précurseur d'étain va être présentée. L'étude de ces paramètres expérimentaux a permis de définir les conditions optimales de dépôt qui sont indiquées dans le Tableau III.1.

Paramètres d'élaboration optimaux	
Débit de gaz porteur (air)	$6,75 \text{ l}.\text{min}^{-1}$
Dépression dans la zone de pyrolyse	$17,7 \text{ Pa}$
Distance buse-plaque chauffante	15 mm
$[\text{Sn}]$ de la solution	$0,16 \text{ mol}.\text{l}^{-1}$
Volume de solution pulvérisée	20 ml
Température du substrat	420°C
Débit de solution pulvérisée	$1,25 \text{ ml}.\text{min}^{-1}$
$[\text{F}]/([\text{Sn}]+[\text{F}])$ de la solution	$0,2$
Nature du précurseur d'étain	$\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

Tableau III.1 – Paramètres de dépôt utilisés de manière standard lors de cette étude paramétrique. La première moitié du tableau regroupe les paramètres fixes tout au long de ce travail. La seconde moitié présente la valeur de référence des paramètres dont l'influence a été étudiée.

III.1.1 Influence de la température de dépôt

La température à laquelle s'effectue le dépôt est déterminante lors d'un dépôt chimique à partir d'une phase vapeur, puisque celle-ci gouverne la cinétique des différentes réactions entre les espèces chimiques présentes et le régime de dépôt. Pour cette étude, la gamme de température $360\text{--}480^\circ\text{C}$ a été explorée, les autres paramètres d'élaboration ont été maintenus constants et sont reportés dans le Tableau III.1.

III.1.1.a Vitesse de croissance

Il a été nécessaire dans un premier temps de déterminer la vitesse de croissance en fonction de la température de dépôt. Les résultats sont reportés en fonction de l'inverse de la température dans un graphique semi logarithmique (diagramme d'Arrhenius) sur la Figure III.1.

Dans cette représentation, la courbe obtenue est une droite, ce qui signifie que la vitesse de dépôt v suit une loi d'Arrhenius :

$$v \propto \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.1})$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température et E_a l'énergie d'activation apparente dont la valeur, déterminée à l'aide d'un ajustement exponentiel, est de 30 kJ.mol^{-1} (soit environ $0,3 \text{ eV}$). Cette valeur est comparable à ce qui est reporté dans la littérature ($0,48 \text{ eV}$ [Maudes 1980]).

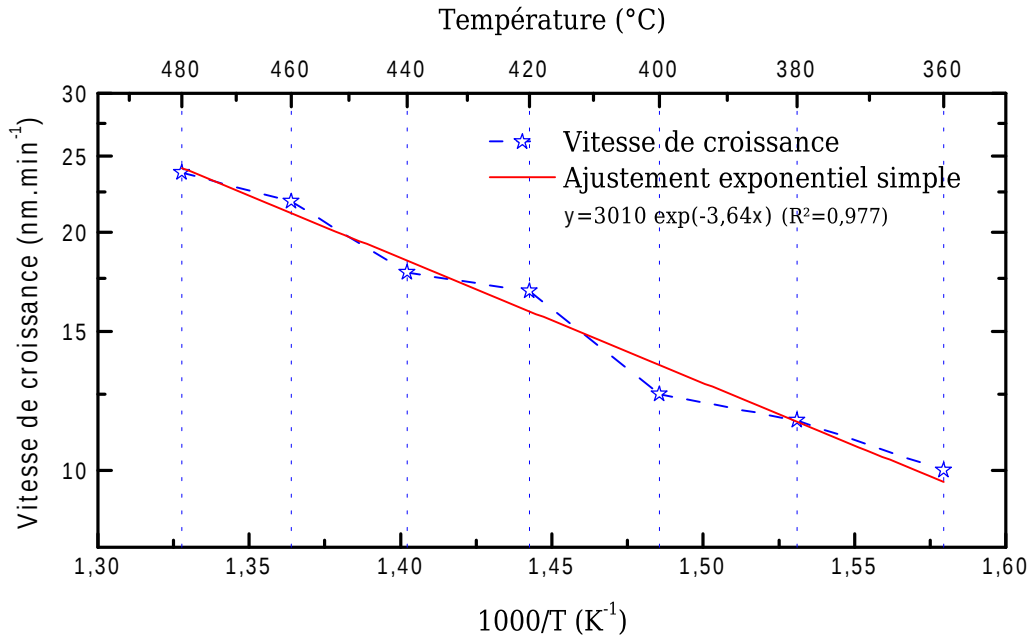
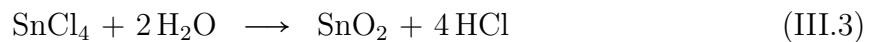
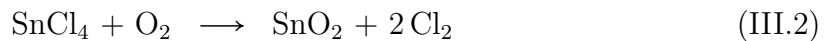


Figure III.1 – Evolution de la vitesse de croissance des films de $\text{SnO}_2\text{:F}$ en fonction de l'inverse de la température d'élaboration. Les autres paramètres d'élaboration utilisés sont reportés dans le Tableau III.1

Cette variation exponentielle de la vitesse de croissance avec l'inverse de la température est le signe d'un processus activé thermiquement. La croissance est alors limitée par la cinétique des réactions, mises en jeu lors de la formation de l'oxyde à partir des précurseurs, qui sont les suivantes [Ghoshtagore 1978] :



Ainsi, dans la gamme de températures étudiée ($360\text{--}480^\circ\text{C}$), la croissance s'effectue dans le régime cinétique. Ceci confirme des travaux antérieurs [Messad 1994], dans lesquels ce régime de croissance est observé pour des températures inférieures à environ 500°C lorsque le SnCl_4 est utilisé comme précurseur.

III.1.1.b Propriétés structurales

L'étude de l'influence de la température d'élaboration sur les propriétés structurales a été réalisée pour des couches minces d'épaisseurs équivalentes (épaisseur moyenne : 260 nm , écart-type : 18 nm). Cette étude est réalisée sur la base des diagrammes de diffraction des rayons X présentés Figure III.2 (analyse de la texture et de la taille des cristallites) et de micrographies obtenues par MEB de la surface des couches minces présentées Figure III.5 (distribution de la taille des grains). Afin d'obtenir une épaisseur quasi identique pour chaque couche, la durée du dépôt a été ajustée en fonction de la température d'élaboration à l'aide des résultats reportés sur la Figure III.1.

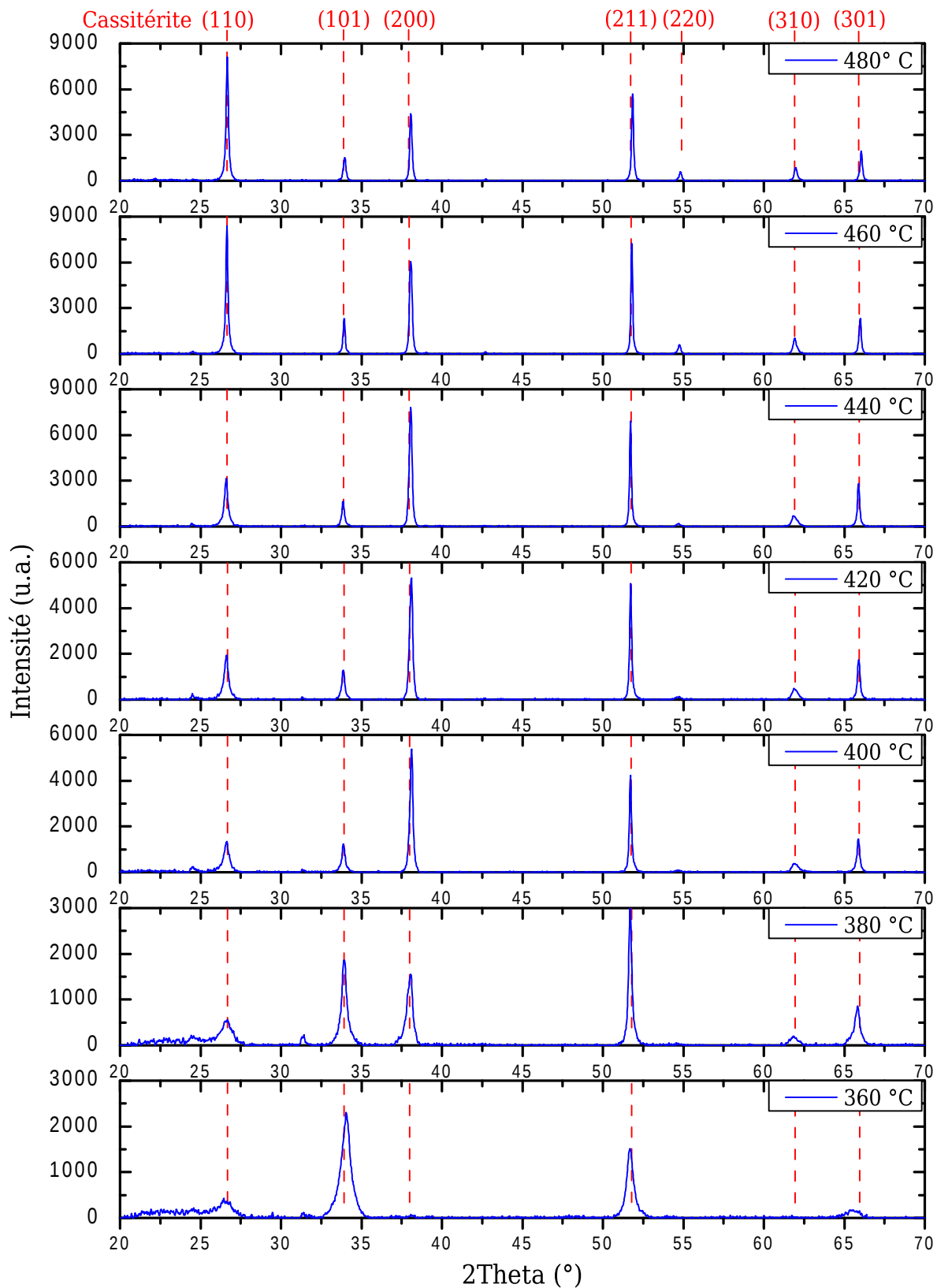


Figure III.2 – Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ élaborés à différentes températures ayant des épaisseurs équivalentes proches de 260 nm.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure III.2) révèlent que l'unique phase détectée est la cassitérite de l'oxyde stannique, dont la structure est présentée page 42. Certains diagrammes présentent un signal parasite dans la région 20–25° qui est dû au substrat de verre. En outre, le signal visible vers 31° est un artefact du diffractomètre.

La Figure III.3 présente l'évolution des coefficients de texture des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ avec la température d'élaboration.

Le calcul des indices de texture a été effectué à l'aide de la méthode de Harris (Equation II.3 page 66) en considérant les 6 pics de diffraction principaux et indépendants visibles sur les diagrammes de diffraction et dont les indices sont indiqués dans la légende de la Figure III.2. Comme les plans (220) sont parallèles aux plans (110), le pic de diffraction associé aux plans (220) n'a pas été pris en compte dans le calcul de la texture. Dans ces conditions d'analyse, une couche ayant une texture parfaite associée au plan (hkl) présenterait un coefficient de texture de 6 pour le plan en question et 0 pour les autres. À l'inverse, une orientation purement aléatoire des cristaux de la couche mince présenterait des coefficients de texture de 1 pour chaque pic considéré.

Comme le montre la Figure III.3, les textures principales sont celles associées aux plans (200) et (301) pour toute la gamme étudiée, excepté à 360 °C. Pour cette température les textures principales sont celles associées aux plans (101) et (211). Les valeurs des coefficients de textures diffèrent de manière significative suivant les plans considérés. Ceci indique une orientation préférentielle le long de la direction de croissance.

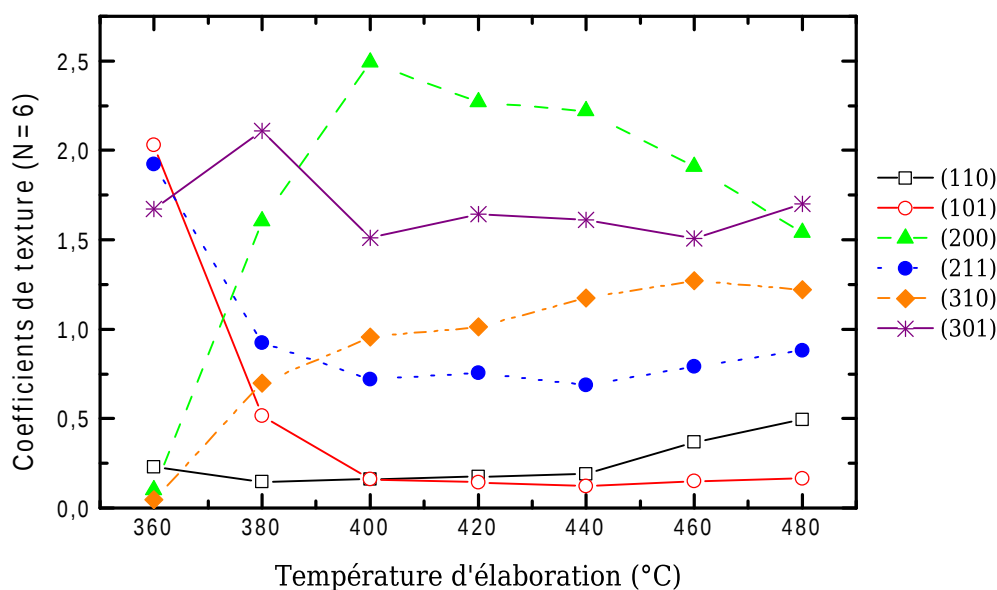


Figure III.3 – Coefficients de texture calculés à l'aide de la méthode de Harris pour différentes températures d'élaboration.

L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température d'élaboration est présentée sur la Figure III.4. Cette taille a été estimée par la relation de Scherrer (Equation II.5 page 67). L'augmentation de la taille des cristallites avec la température est due à l'amélioration de la cristallinité des couches. La taille moyenne de cristallites est en accord avec celle mesurée par Messad *et al.* [Messad 1994] à l'aide d'observations par TEM, malgré la différence de méthode de mesures.

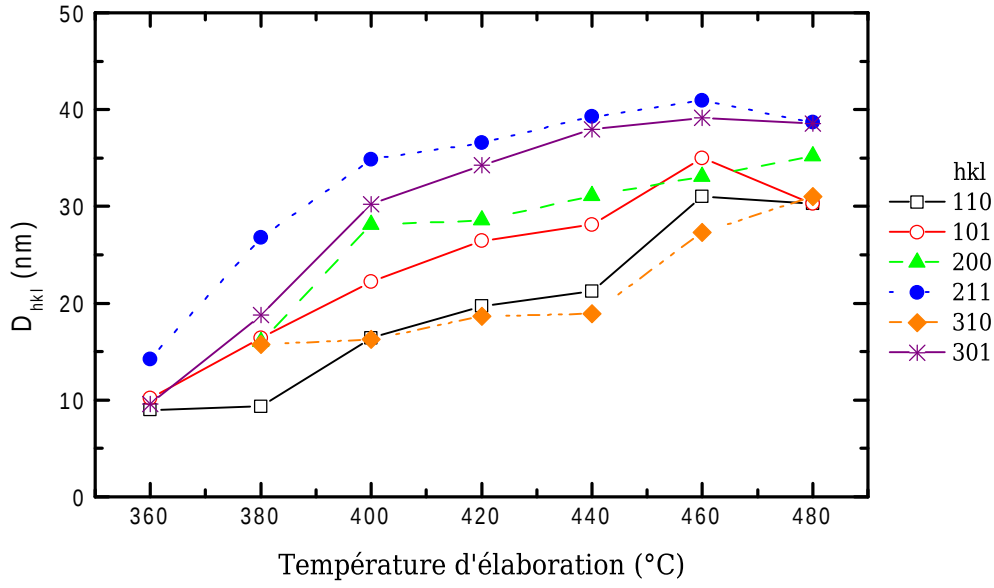


Figure III.4 – Taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer pour différentes températures d'élaboration.

La taille des grains dans le plan du film a été mesurée à l'aide d'observations par MEB de la surface du dépôt (Figure III.5). Par un traitement numérique de l'image (logiciel ImageJ), puis sa binarisation, l'aire de chaque grain, A_g , est calculée, ainsi que la taille des grains, qui est définie comme étant $L_g = \sqrt{A_g}$.

La distribution de la taille des grains pondérée par leur surface est reportée sur la Figure III.6. La pondération par la surface a été choisie car elle est bien adaptée à la description du transport des électrons dans la couche. Plus particulièrement, celle-ci permet de quantifier l'efficacité du transport lorsqu'un électron passe d'un grain à l'autre. En effet, les grains sont placés électriquement à la fois en série et en parallèle. De cette façon, un grain deux fois plus long permet aux électrons de parcourir une distance deux fois plus grande avant de rencontrer la résistance d'interface associée au joint de grain. De la même manière, un grain deux fois plus large présente une section transversale deux fois plus large si l'on admet que les grains sont colonnaires. La moyenne de ces distributions est appelée taille équivalente des grains $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$:

$$\mathcal{L}_g^{\text{eq}} = \langle L_g \rangle_{A_g} \quad (\text{III.4})$$

La taille équivalente des grains augmente avec la température de dépôt. En effet, une élévation de la température permet d'augmenter la diffusion des adatoms à la surface du substrat ainsi que leur désorption pendant la phase de nucléation, ce qui a pour effet de diminuer la densité de nuclei et donc d'augmenter la taille des grains.

La diminution de la taille équivalente des grains observée pour l'échantillon élaboré à 480 °C est en partie due au fait que celui-ci présente une épaisseur de 225 nm, qui est notablement plus faible que la moyenne de la série (260 nm). Cependant, la correction de l'effet de l'épaisseur sur $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$ est de l'ordre de 10 nm (voir Figure III.23 page 111), ce qui n'est pas suffisant pour rendre compte de la déviation observée. Un changement de régime de croissance pourrait également être à l'origine de cet effet, puisqu'une température de 480 °C est proche de la transition entre un régime de croissance où la vitesse de dépôt de la couche est limitée par la cinétique des réactions et un autre régime pour lequel la vitesse de croissance est limitée par le transport des réactifs, comme évoqué auparavant (page 91).

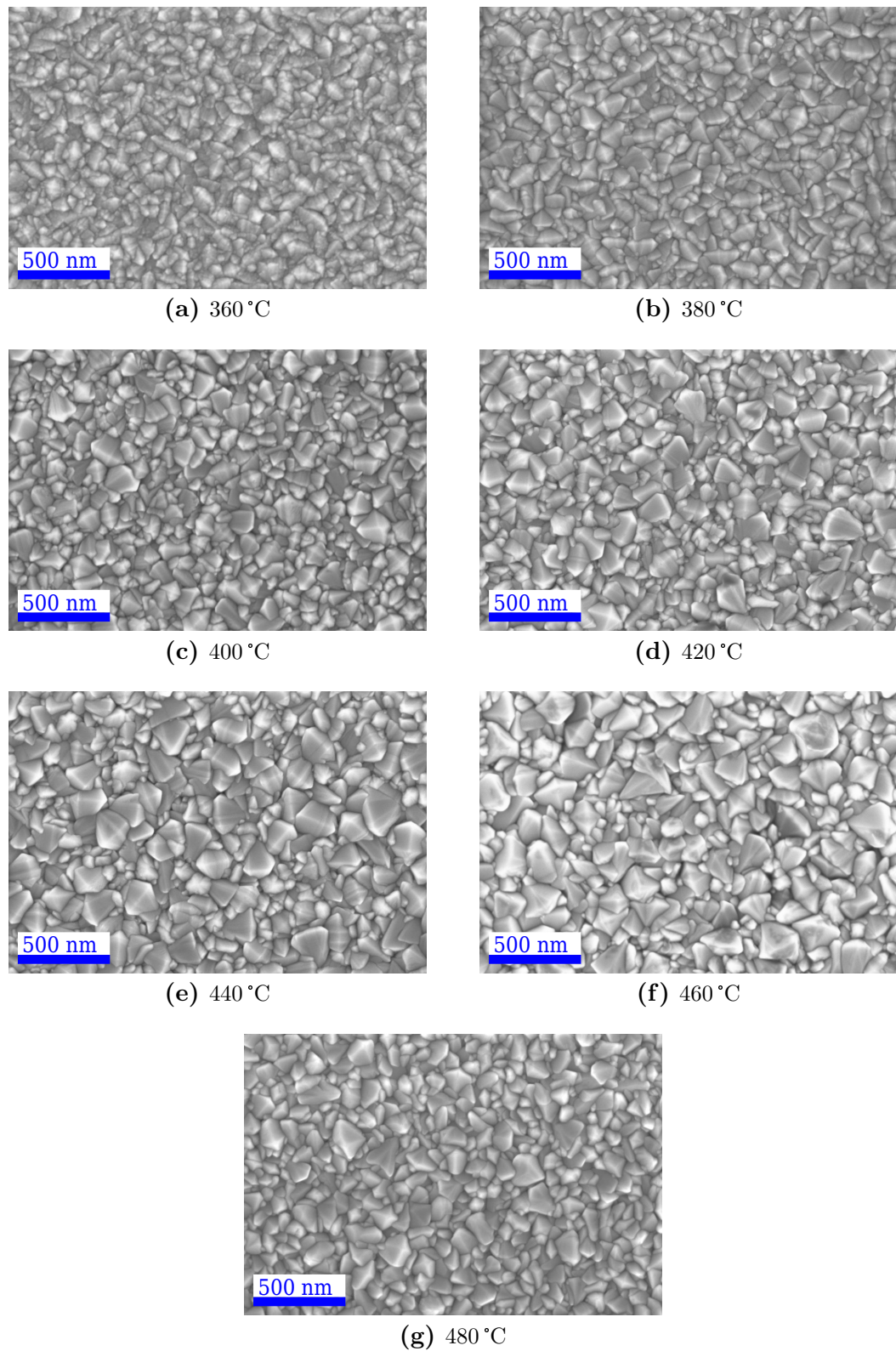


Figure III.5 – Observations par MEB (vue de dessus) de dépôts de $\text{SnO}_2\text{:F}$ élaborés à différentes températures.

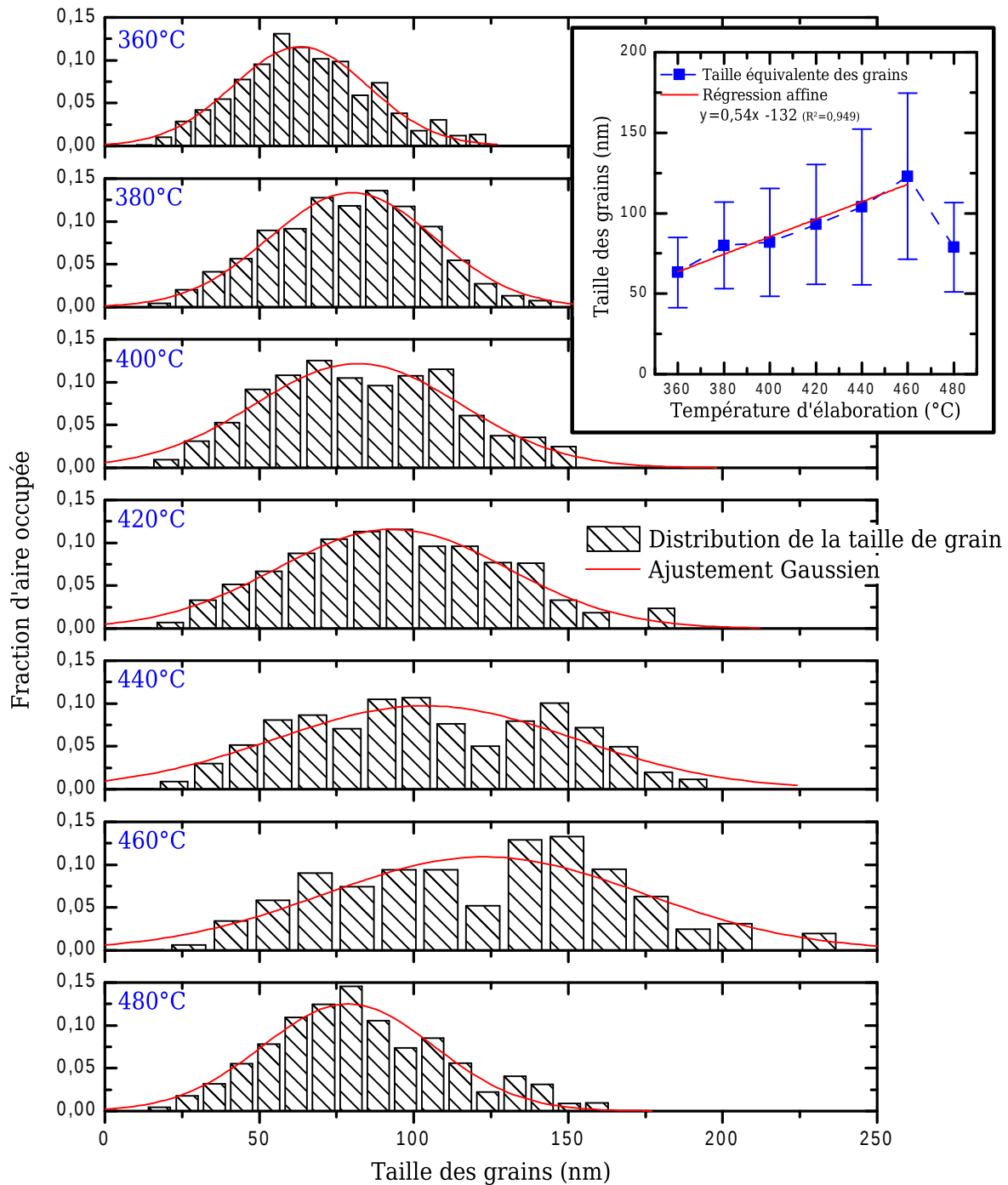


Figure III.6 – Distribution de la taille des grains pondérée par leur surface pour différentes températures d'élaboration. L'insert présente la moyenne de la distribution (taille équivalente des grains $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$) en fonction de la température. La barre d'erreur matérialise l'écart-type de celle-ci.

La taille équivalente des grains $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$ (Figure III.6) est largement supérieure à celle des cristallites D_{hkl} calculées par la méthode de Scherrer (Figures III.4). Il faut noter que la taille équivalente des grains est mesurée dans le plan du film à sa surface, alors que la taille des cristallites est mesurée suivant la profondeur du film. Cette différence entre $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$ et D_{hkl} peut être expliquée par le fait que les grains observés par MEB sont composés de plusieurs cristallites. Une cristallite est un domaine dans lequel les plans cristallographiques sont cohérents. Au sein d'un même grain, les cristallites sont séparées par des défauts étendus à deux dimensions. Les grains, quant à eux, sont séparés par des joints de grain.

L'influence des macles et des joints de grains sur le transport électronique sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

III.1.1.c Propriétés électriques

L'étude des propriétés électriques des couches minces d'oxyde stannique repose sur la mesure de la résistivité ρ par la méthode 4 pointes ou Van der Pauw ainsi que la mesure de la densité de porteurs n_c et la mobilité μ_H par effet Hall. Ces techniques sont présentées page 78.

Les propriétés électriques des couches élaborées à différentes températures sont visibles sur la Figure III.8. La résistivité ρ présente un plateau avec des valeurs minimales pour des températures comprises entre 380 °C et 460 °C. En effet, dans cette gamme, les variations de la mobilité μ et de la densité de porteurs n_c se compensent ($\rho = (|q|n_c\mu)^{-1}$). La diminution de la densité de porteurs avec l'augmentation de la température dans le cas de couches dopées est attribuée à une chute de l'incorporation des impuretés dopantes telles que le fluor [Lin 2009], mais aussi à une amélioration de la stoechiométrie de l'oxyde [Chopra 1983] qui réduit la concentration des lacunes d'oxygène. L'augmentation de la mobilité avec la température d'élaboration est associée à une augmentation de la taille des cristallites telle que reportée sur la Figure III.4, ainsi qu'à une diminution de la concentration d'impuretés (fluor et lacunes d'oxygène).

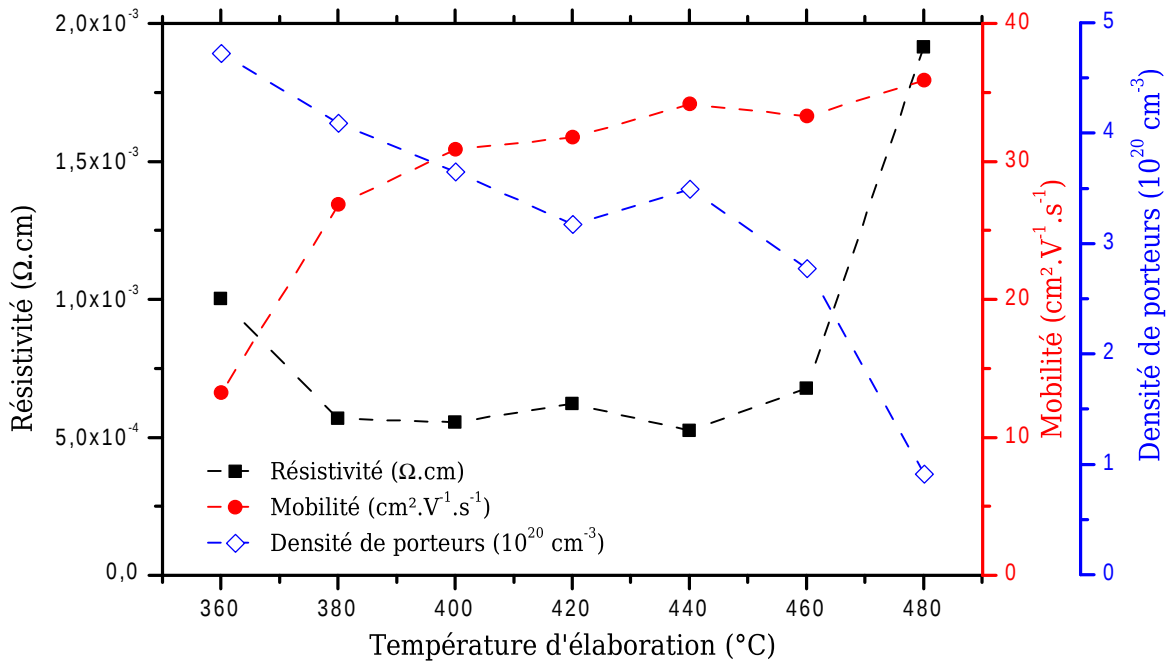


Figure III.8 – Evolution des propriétés électriques des couches minces de SnO₂:F en fonction de la température d'élaboration.

Puisque les couches minces d'oxyde stannique sont destinées à être intégrées dans des cellules solaires comme électrodes transparentes, il convient de choisir une température d'élaboration qui permet la synthèse de films ayant une faible résistivité. Ainsi, une température comprise entre 380 °C et 460 °C satisfait le critère précédent, et 420 °C a été choisie comme valeur standard pour ce paramètre.

III.1.2 Influence du débit de pulvérisation de la solution de pré-curseur

Le débit de pulvérisation de la solution de précurseur joue un rôle important dans la synthèse par pyrolyse d'aérosol car il permet de contrôler la concentration des précurseurs dans la phase vapeur réactive.

Pour étudier l'effet du débit de pulvérisation sur les propriétés des dépôts de $\text{SnO}_2\text{:F}$, plusieurs couches minces ont été élaborées en modifiant la puissance délivrée au transducteur piézoélectrique, de manière à obtenir un débit de pulvérisation compris entre $0,5$ et $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le volume de solution pulvérisée est resté constant (20 ml). Le dépôt obtenu pour un débit de $0,5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ étant très fin, ses propriétés n'ont pas pu être mesurées. Les autres paramètres d'élaboration sont reportés dans le Tableau III.1 page 90.

III.1.2.a Vitesse de croissance

L'épaisseur du film obtenu et la vitesse de croissance sont représentées sur la Figure III.9a en fonction du débit de pulvérisation. L'augmentation du débit entraîne une variation de la concentration des réactifs dans la phase vapeur, notamment une augmentation quasi linéaire de la concentration de chlorure d'étain [SnCl_4], d'eau [H_2O] et de fluorure d'ammonium [NH_4F], ainsi qu'un léger appauvrissement en dioxygène (Figure III.9b). Comme la vitesse de croissance v suit une loi d'Arrhenius, celle-ci dépend aussi de la concentration des réactifs via un terme pré-exponentiel. L'augmentation de la vitesse de croissance avec le débit de pulvérisation est ainsi due à une hausse de [SnCl_4] et [H_2O] dans la phase vapeur.

L'épaisseur des couches obtenues en pulvérisant un même volume de solution varie car

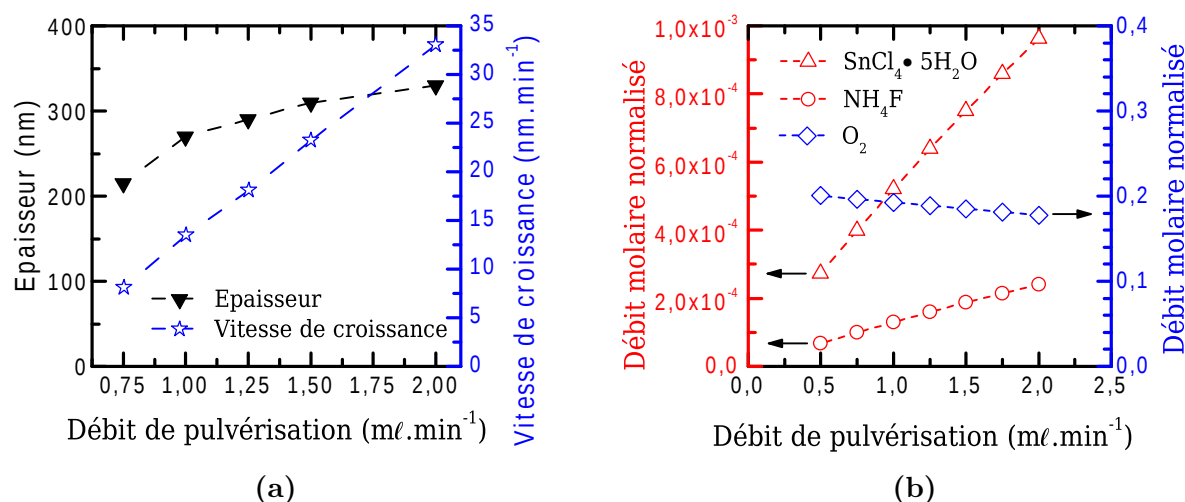


Figure III.9 – (a) Épaisseur et vitesse de croissance en fonction du débit de pulvérisation de la solution de précurseurs. Les autres paramètres d'élaboration sont reportés dans le Tableau III.1 page 90.

(b) Évolution des débits molaires des différents réactifs dans l'aérosol en fonction du débit de pulvérisation. Les valeurs ont été normalisées par rapport au débit molaire total.

la relation entre la vitesse de croissance v et le débit de pulvérisation n'est pas strictement linéaire mais est affine. Cependant, cette variation restant limitée de 215 à 330 nm, les propriétés de ces couches peuvent être comparées. Cette augmentation de l'épaisseur n'est pas associée à un changement de porosité de la couche, mais est causée par une amélioration du rendement de réaction.

III.1.2.b Propriétés structurales

La Figure III.10 montre l'évolution des coefficients de texture en fonction du débit de pulvérisation. Les textures principales sont celles associées aux plans (200) et (301), excepté pour un débit de $0,75 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ qui conduit à une texture selon (200) et (310).

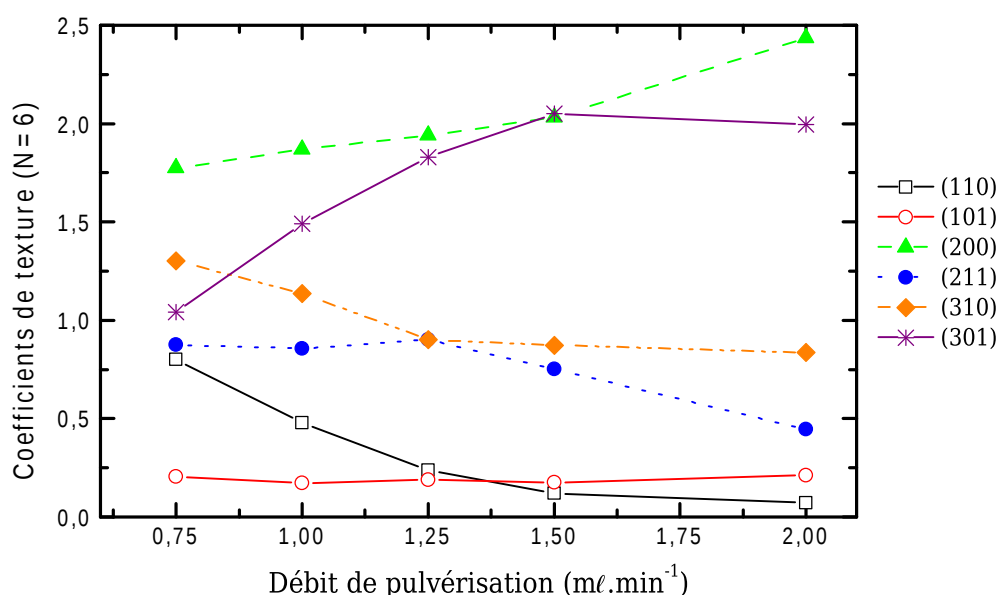


Figure III.10 – Coefficients de texture calculés à l'aide de la méthode de Harris pour différents débits de pulvérisation de la solution de précurseurs.

L'évolution de la taille des cristallites est présentée sur la Figure III.11. L'accroissement du débit de pulvérisation augmente la vitesse de croissance et favorise l'apparition de défauts cristallins, ce qui diminue la taille des cristallites. Cependant, les variations d'épaisseur (Figure III.9a) de la couche mince doivent également être prises en compte pour expliquer les différents comportements observables sur la Figure III.11. Les variations de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur sont reportées sur la Figure III.28 page 117. Sur cette figure, il est possible de constater que seules les directions orthogonales aux plans (110) et (310) voient leur taille peu sensible à l'épaisseur de la couche. Ainsi, la décroissance de la taille des cristallites avec l'augmentation du débit observée pour ces deux directions est significative.

Pour les autres directions ([101], [200], [211] et [301]), le rôle de l'épaisseur doit être considéré. La variation de l'épaisseur de la couche de 200 à 300 nm se traduit par un accroissement de 5 nm de la taille des cristallites, ce qui correspond à la variation observée lorsque le débit passe de $0,75$ à $1,25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Au-delà, pour les plus forts débits, l'épaisseur varie dans une moindre mesure (environ 30 nm) et l'effet du débit devient prépondérant : la taille des cristallites diminue. Pour la direction [200], les effets de la variation de l'épaisseur et du débit semblent se compenser.

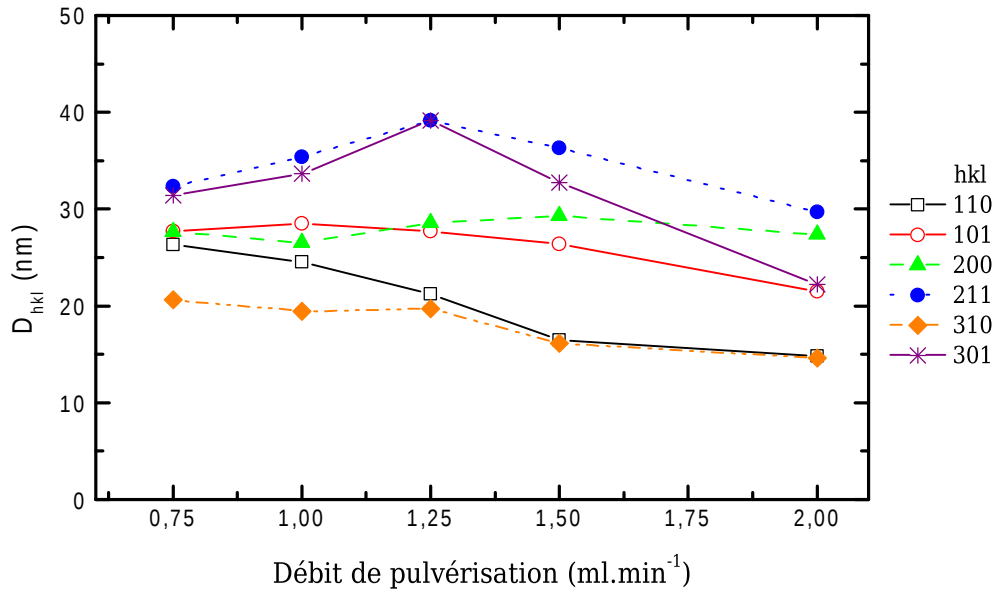


Figure III.11 – Taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer pour des couches minces élaborées avec différents débits de pulvérisation de la solution de précurseurs.

En conclusion, à épaisseur de couche égale, l'augmentation du débit de pulvérisation se traduirait par une diminution de la taille des cristallites. Ceci est dû à l'augmentation de la vitesse de croissance qui engendre une densité de défauts cristallins plus élevée. L'augmentation de la densité de macles avec la concentration en SnCl_4 dans la solution initiale a été reportée [Bruneaux 1991]. Un effet similaire peut donc se produire en augmentant le débit de pulvérisation, puisque cela conduit à un enrichissement en SnCl_4 de la phase gazeuse réactive.

La distribution de la taille des grains (pondérée par leur surface) est présentée Figure III.12. La taille équivalente des grains $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$ a été corrigée des effets de l'épaisseur de la couche à l'aide des données de la Figure III.23, page 111. Cette correction est valable uniquement si l'on fait l'hypothèse que l'influence de l'épaisseur sur la taille équivalente des grains est similaire pour les différents débits de pulvérisation étudiés. Afin d'effectuer cette correction, l'écart entre l'épaisseur de la couche e_p et l'épaisseur moyenne de la série (283 nm) a été multiplié par le coefficient directeur reporté dans l'insert de la Figure III.23.

La taille équivalente présente un maximum pour un débit de $1,25 \text{ ml.min}^{-1}$. Pour les plus forts débits, la diminution de la taille équivalente des grains peut s'expliquer par le processus suivant : l'enrichissement en précurseurs de la phase gazeuse, provoqué par l'augmentation du débit de pulvérisation, accroît le flux des réactifs à la surface du substrat. Ceci augmente la densité des nuclei, ce qui se traduit par la diminution de la taille des grains observée.

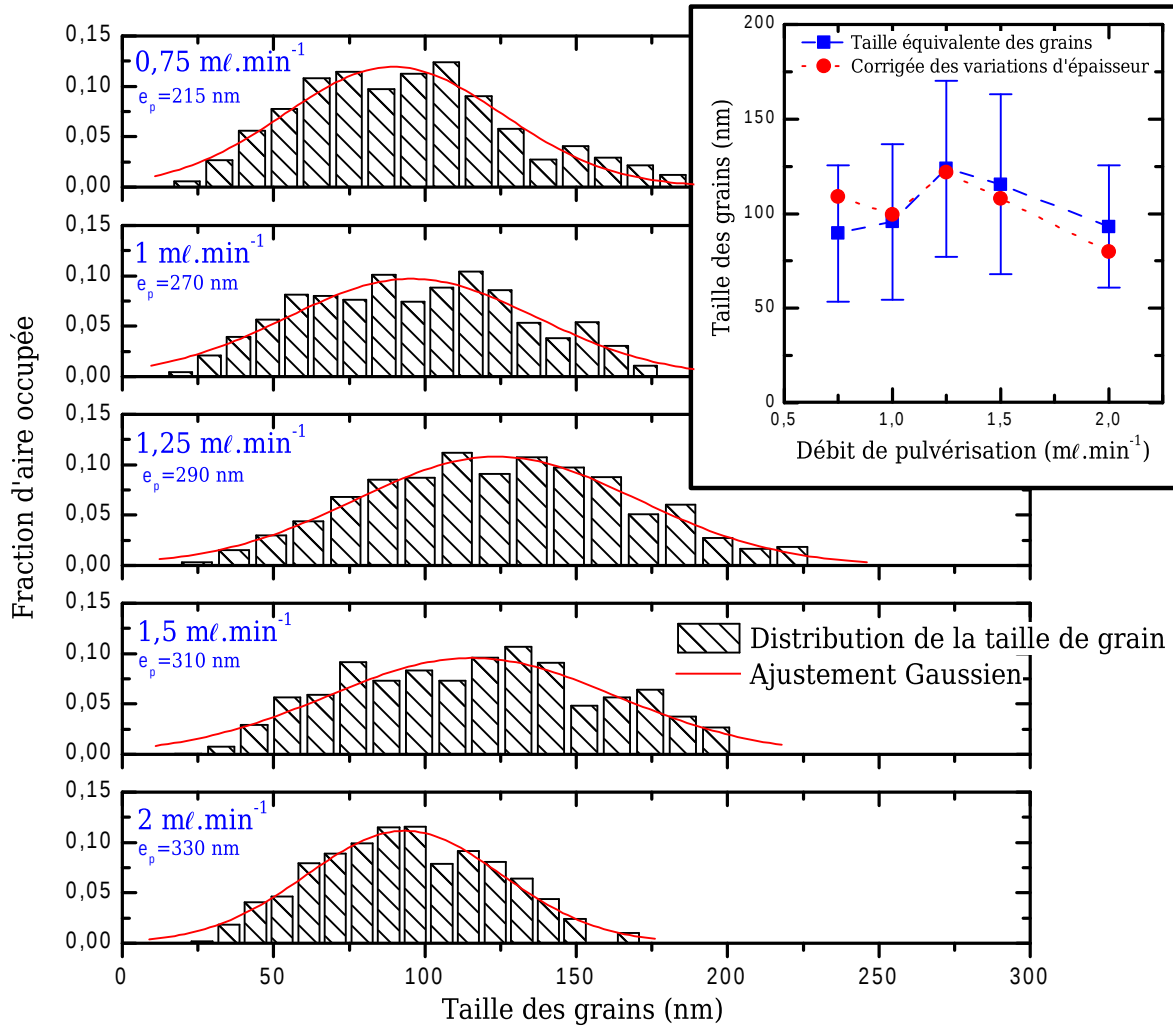


Figure III.12 – Distribution de la taille des grains pondérée par leur surface pour différents débits de pulvérisation de la solution de précurseurs. L'insert présente la moyenne de la distribution (taille équivalente des grains \mathcal{L}_g^{eq}) et la barre d'erreur matérialise l'écart-type de celle-ci.

III.1.2.c Propriétés électriques

La Figure III.13 présente l'influence du débit de pulvérisation sur les propriétés électriques du $\text{SnO}_2\text{:F}$. Une résistivité minimale est obtenue pour un débit de $1,25 \text{ ml.min}^{-1}$. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la résistivité est limitée car l'augmentation de la densité de porteurs compense en partie la baisse de la mobilité. Pour des valeurs inférieures, la hausse de résistivité est plus prononcée car la densité de porteurs diminue dans ce cas de façon conséquente.

L'utilisation d'un débit de pulvérisation plus important augmente la concentration du fluorure d'ammonium dans la phase gazeuse réactive et favorise ainsi l'incorporation du fluor dans la couche mince. De ce fait, la concentration de porteurs de charge augmente avec le débit de pulvérisation. La rupture de pente de la densité de porteurs n_c , observable sur la Figure III.13 pour un débit de $1,25 \text{ ml.min}^{-1}$, semble indiquer que la structure de l'oxyde stannique est saturée de fluor en substitution.

A fort débit de pulvérisation, la diminution de la taille des cristallites (Figure III.11) ou des grains (Figure III.12) accroît la diffusion des porteurs de charge par les défauts cristallins étendus (macles ou joints de grain), tandis que l'augmentation du dopage favorise la diffusion par les impuretés. Ceci conduit à une chute de la mobilité à fort débit.

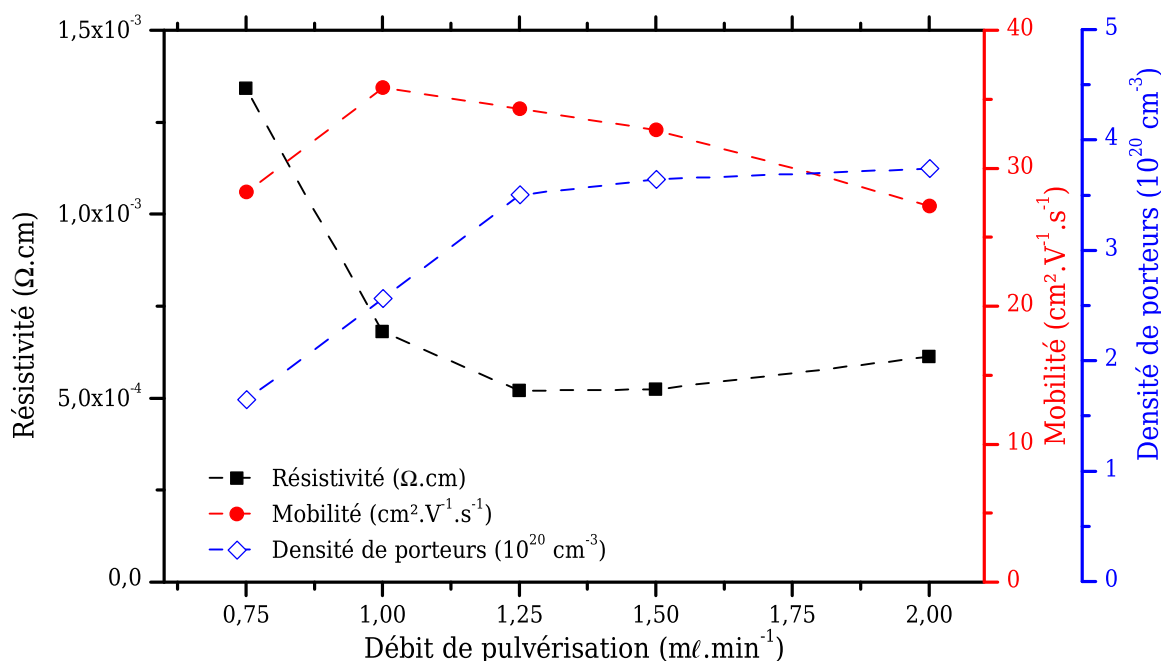


Figure III.13 – *Propriétés électriques des couches minces de SnO₂:F pour différents débits de pulvérisation de la solution de précurseurs.*

Ainsi, le débit de pulvérisation de la solution de précurseurs a été fixé à 1,25 ml.min⁻¹. Cette valeur est un compromis acceptable entre une valeur de débit élevée assurant une vitesse de croissance rapide ainsi qu'un dopage efficace des couches minces, et une faible valeur de débit qui permet d'obtenir de meilleures propriétés structurales et une mobilité importante.

III.1.3 Influence du dopage par le fluor

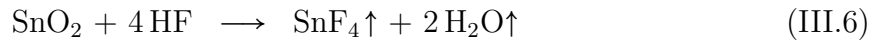
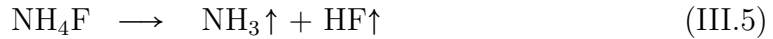
L'étude de ce paramètre sera réalisée selon deux directions. Dans un premier temps, la variation de la concentration de fluorure d'ammonium combiné au précurseur standard (SnCl₄ • 5 H₂O) sera étudiée. Dans un second temps, un travail similaire sera mené avec un précurseur non chloré (dibutyladiacétate d'étain), afin de s'affranchir des effets dopants du chlore.

III.1.3.a Précurseur d'étain chloré

Le dopage de l'oxyde stannique par le fluor a été étudié en changeant la quantité de fluorure d'ammonium dans la solution de précurseurs. La concentration de fluor exprimée en % fait référence au rapport $\frac{[\text{NH}_4\text{F}]}{[\text{SnCl}_4] + [\text{NH}_4\text{F}]}$ dans la solution (avec [SnCl₄] = 0,16 mol.ℓ⁻¹). L'étude a été effectuée dans une gamme de concentrations allant de 0 à 64 %. Pour cette dernière valeur, la limite de solubilité du fluorure d'ammonium dans la solution est atteinte. Les autres paramètres de dépôt utilisés sont ceux reportés dans le Tableau III.1 page 90.

Comme on peut l'observer sur la Figure III.14 qui présente l'épaisseur des couches obtenues après 16 min de croissance en fonction de la concentration de fluor, la vitesse de croissance est peu affectée par la concentration de fluor puisque les variations extrêmes sont de l'ordre de 10 %. Cependant, la vitesse décroît lorsque la concentration en fluor augmente. Ceci est attribuable à l'attaque de l'oxyde par l'acide fluorhydrique [Agashe 1996]

dont la concentration augmente avec celle de NH_4F :



Il faut aussi noter que la réaction $\text{SnCl}_4 + 4 \text{HF} \longrightarrow \text{SnF}_4 + 4 \text{HCl}$ peut avoir lieu dans la phase vapeur et ainsi changer le type de précurseur d'étain, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de croissance.

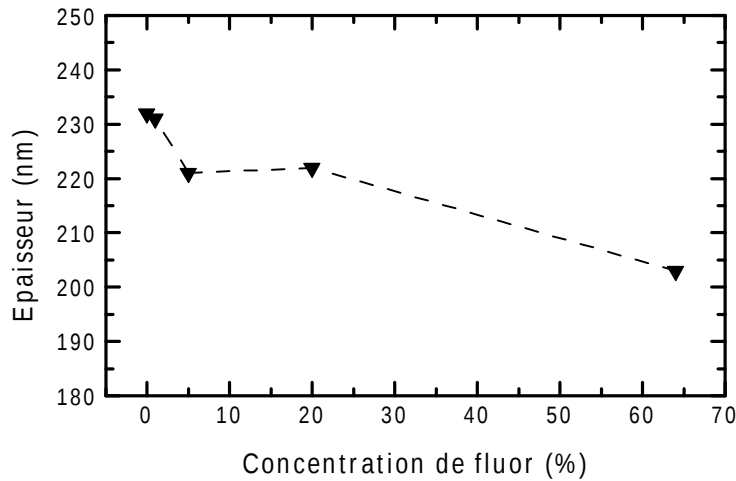


Figure III.14 – *Epaisseur des films déposés en fonction de la concentration en fluorure d'ammonium de la solution de précurseurs. Les autres paramètres de dépôt sont reportés dans le Tableau III.1 page 90.*

La variation de la concentration de fluorure d'ammonium dans la solution de précurseurs ne modifie pas la texture des couches minces (Figure III.15), qui présentent des textures principales associées aux plans (200) et (301).

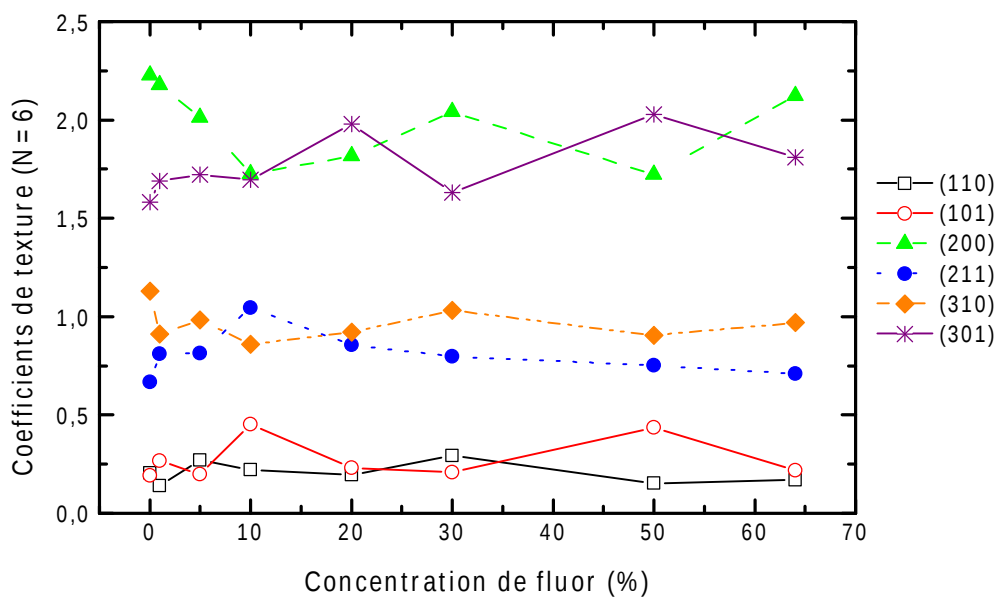


Figure III.15 – *Evolution des coefficients de texture des couches minces d'oxyde stannique calculés à l'aide de la méthode de Harris en fonction de la concentration en fluorure d'ammonium de la solution de précurseurs.*

L'évolution de la taille des cristallites est présentée sur la Figure III.16. Les tailles les plus importantes sont obtenues avec une concentration en fluor de 5 %. La diminution de la taille des cristallites à fort dopage est due à la présence de macles (voir Figure III.7), dont la formation est favorisée lorsque la solution de précurseurs est riche en fluor [Bruneaux 1994].

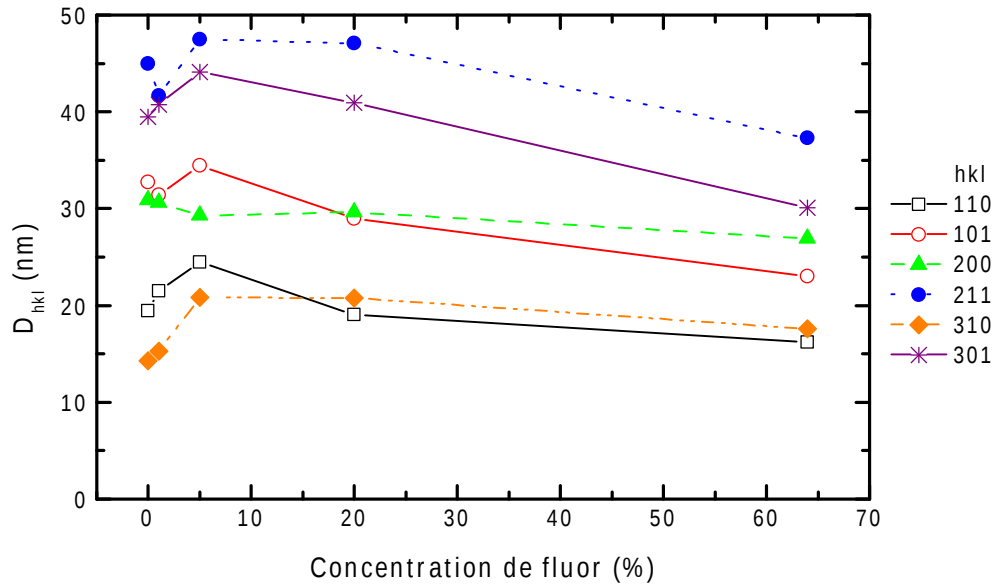


Figure III.16 – Taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer pour différentes concentrations de fluorure d'ammonium dans la solution de précurseurs.

L'influence de la concentration en fluor sur les propriétés électriques des couches minces est présentée sur la Figure III.17. La mobilité évolue de façon modérée, si bien que la résistivité est gouvernée par la concentration de porteurs de charge.

En l'absence de fluor, la concentration de porteurs reste élevée ($0,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) car un dopage résiduel par le chlore ou les lacunes d'oxygène est observable dans ce type d'élaboration [Messad 1994]. Comme indiqué lors du Chapitre I, l'ion F^- a un rayon ionique de 0,133 nm proche de celui de l'ion oxygène (0,132 nm) [Agashe 1996], contrairement à l'ion Cl^- qui a une taille plus importante (0,181 nm [Messad 1994]). Ceci limite l'incorporation du chlore en substitution de l'oxygène et explique qu'en l'absence de fluor, la concentration de porteurs de charge soit plus faible.

La densité de porteurs augmente de manière affine pour une concentration de fluor comprise entre 0 et 20 %, puis sature pour les concentrations supérieures. La valeur de saturation de n_c de $4\text{--}4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est comparable à celle de $3,5\text{--}4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ observée sur la Figure III.13 lors de la variation du débit de pulvérisation. La mobilité atteint son maximum avant que n_c ne sature. Au-delà de ce maximum, μ diminue lorsque n_c augmente jusqu'à saturation. La diminution de la mobilité confirme que l'incorporation excessive de fluor augmente la densité de défauts cristallins, comme suggéré par la diminution de la taille des cristallites. En outre, la baisse de mobilité pour les forts dopages peut également être attribuée à la diffusion des porteurs par les impuretés dopantes. Ce point est abordé en détail dans la troisième partie de ce chapitre.

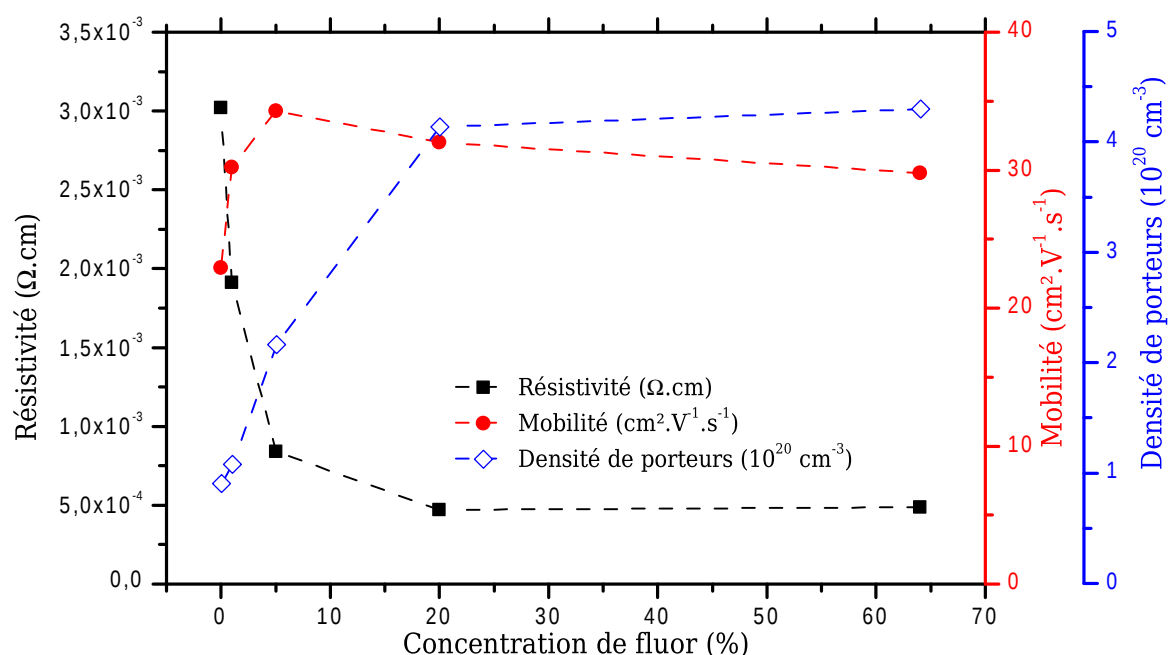


Figure III.17 – Propriétés électriques des couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposées à partir de solutions de précurseurs contenant différentes concentrations de fluorure d'ammonium.

Ainsi, une concentration de fluor de 20 % soit $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,04 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ permet d'obtenir des films de $\text{SnO}_2\text{:F}$ caractérisés par une résistivité minimale et une mobilité élevée. Ces conditions expérimentales permettent donc d'obtenir des matériaux adaptés à la réalisation d'électrodes transparentes.

III.1.3.b Précurseur d'étain organométallique

Afin d'étudier les propriétés du $\text{SnO}_2\text{:F}$ en l'absence de chlore, le précurseur SnCl_4 a été remplacé par du dibutyldiacétate d'étain. L'emploi de ce dernier requiert des températures de synthèse plus élevées pour obtenir des couches correctement cristallisées. C'est pourquoi la température du substrat a été portée à 480°C contrairement aux conditions standard utilisées avec le chlorure d'étain où la température est fixée à 420°C . De plus, comme le rendement de réaction est moins élevé, le volume de solution pulvérisé à chaque dépôt a été porté à 60 ml. Les autres paramètres d'élaboration ont été fixés à leurs valeurs reportées dans le Tableau III.1 page 90.

La texture des couches minces d'oxyde stannique élaborées avec du dibutyldiacétate d'étain dépend fortement du taux de fluorure d'ammonium incorporé dans la solution source (Figure III.18), contrairement à ce qui a été observé avec l'emploi du chlorure d'étain comme précurseur. Les textures principales à faible taux de fluor sont celles associées aux plans (301) et (200). Ces dernières disparaissent lors de l'augmentation de la concentration de fluor et laissent place à une texture associée aux plans (002).

La taille des cristallites, reportée sur la Figure III.19, évolue peu à l'exception de la taille suivant la direction [200], dont la forte augmentation avec le dopage est associée à la texturation de la couche suivant la même direction.

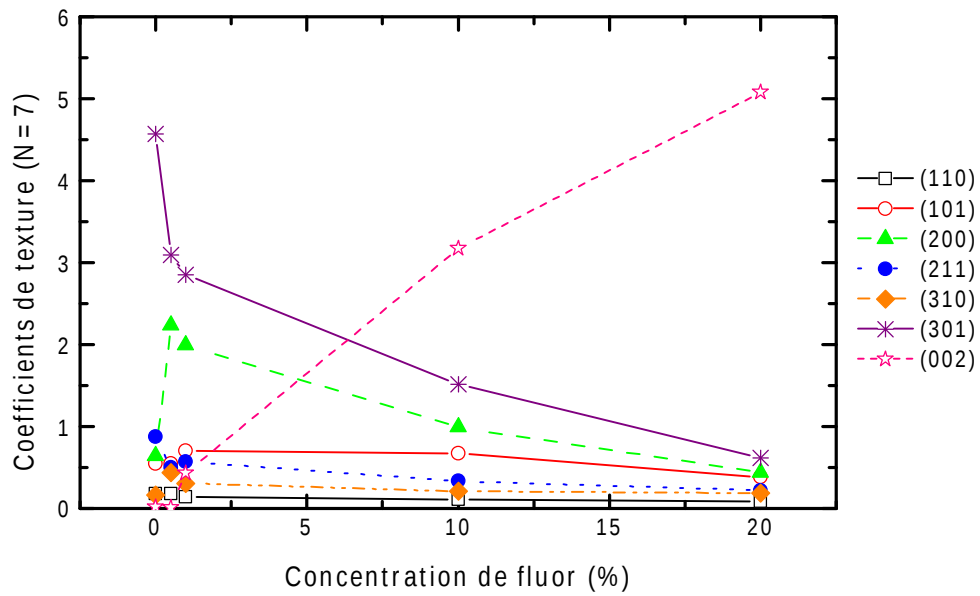


Figure III.18 – Coefficients de texture des couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ obtenues à partir de dibutyldiacétate d'étain en fonction de la concentration de fluor dans la solution de précurseurs.

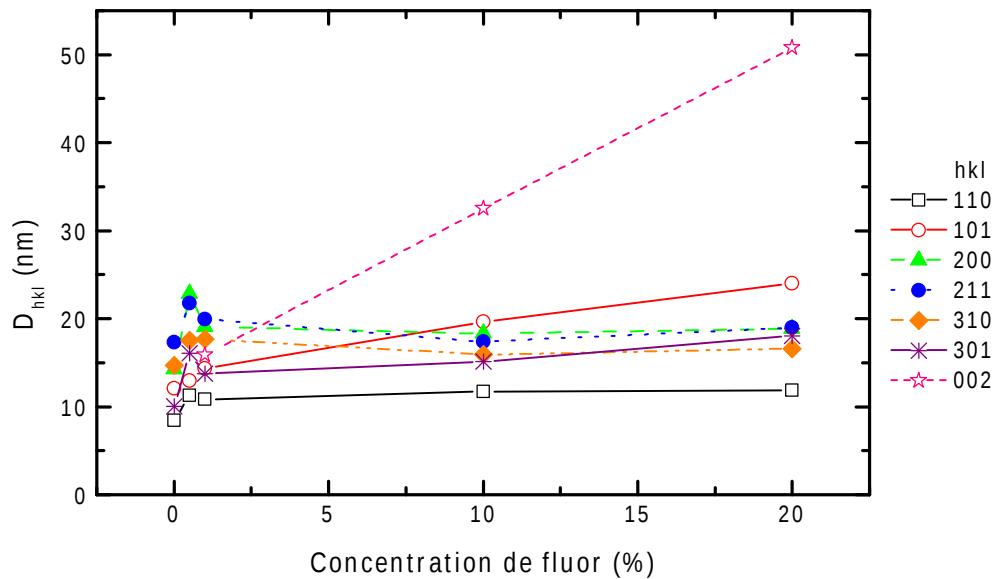


Figure III.19 – Taille des cristallites des couches minces élaborées avec du dibutyldiacétate d'étain en fonction de la concentration de fluor.

Les propriétés électriques des couches minces obtenues avec du dibutyldiacétate d'étain sont présentées en fonction de la concentration en fluor sur la Figure III.20.

L'absence de chlore, combinée à l'utilisation d'une température de synthèse plus élevée améliorant la stœchiométrie de l'oxyde, permet d'atteindre une faible densité de porteurs résiduelle de $0,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

La densité de porteurs obtenue avec du dibutyldiacétate d'étain pour une concentration de fluor de 20 % et une température d'élaboration de 480°C ($n_c = 1,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) est similaire à celle obtenue avec du chlorure d'étain dans les mêmes conditions d'élaboration

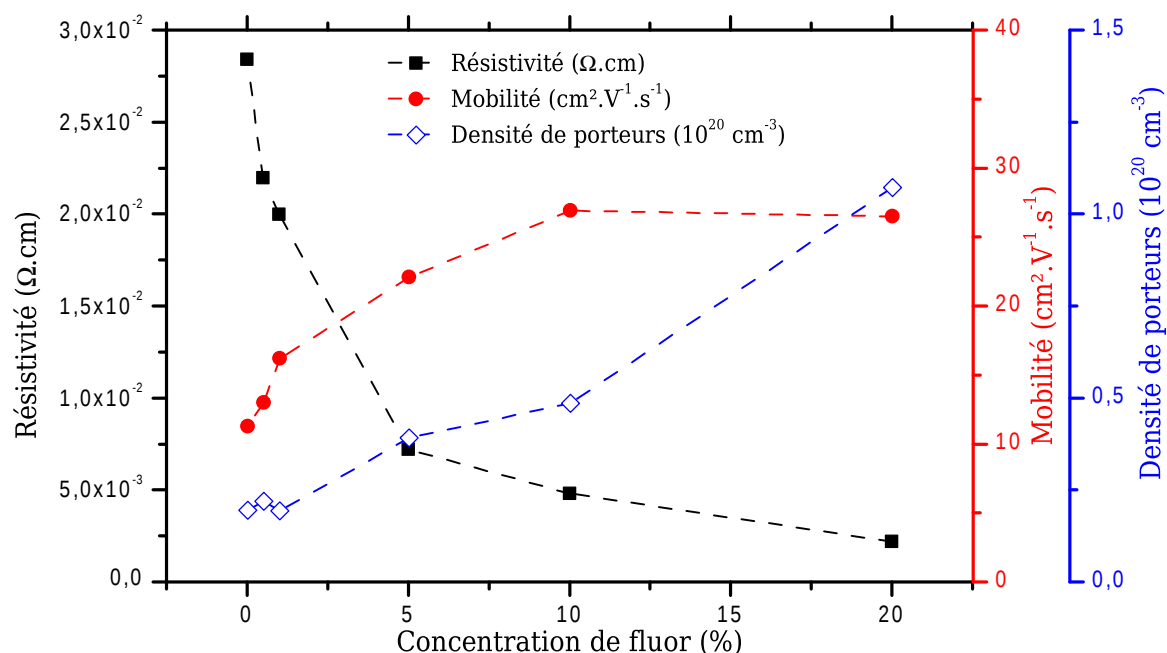


Figure III.20 – *Propriétés électriques des couches déposées à partir de solutions de précurseurs contenant du dibutyldiacétate d'étain et ayant différentes concentrations de fluorure d'ammonium.*

($n_c = 0,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, voir Figure III.8, page 98 pour une température de 480 °C). Ainsi, en l'absence de fluor, le chlore du précurseur SnCl_4 joue le rôle de dopant, mais en présence de fluor, ce dernier est incorporé préférentiellement par rapport au chlore lorsque la concentration de fluor augmente.

III.1.4 Conclusion

L'étude paramétrique du dépôt de $\text{SnO}_2\text{:F}$ par pyrolyse d'aérosol a permis de dégager les conditions de synthèse de films de résistivité et de cristallinité adaptées à la réalisation d'électrodes transparentes. Ces conditions sont rappelées dans le Tableau III.1, page 90. Cette étude a été menée en limitant la variation de l'épaisseur des couches minces de façon à s'affranchir de l'influence de ce paramètre. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de couches d'épaisseurs variables élaborées dans les conditions optimales déduites de cette étude paramétrique.

III.2 Evolution du film en fonction de son épaisseur

La synthèse de films minces d'épaisseurs variables dans des conditions optimisées (Tableau III.1, page 90) doit permettre, d'une part de déterminer l'épaisseur offrant le meilleur compromis entre conduction électrique et transparence optique. D'autre part, ceci va permettre d'identifier les mécanismes gouvernant la croissance de l'oxyde stannique sous forme de couches minces.

III.2.1 Propriétés structurales

III.2.1.a Epaisseur du film

L'épaisseur de la couche mince peut être contrôlée en changeant la durée du dépôt par pyrolyse d'aérosol. Comme représenté sur la Figure III.21, l'épaisseur du film de $\text{SnO}_2\text{:F}$, mesurée par MEB, varie linéairement avec la durée du dépôt (ou le volume de solution de précurseurs pulvérisée à débit constant). La vitesse de croissance est de $18,8 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ et le film est continu, même pour la plus faible épaisseur réalisée (30 nm). La déviation observée à 5 ml n'a pas été expliquée.

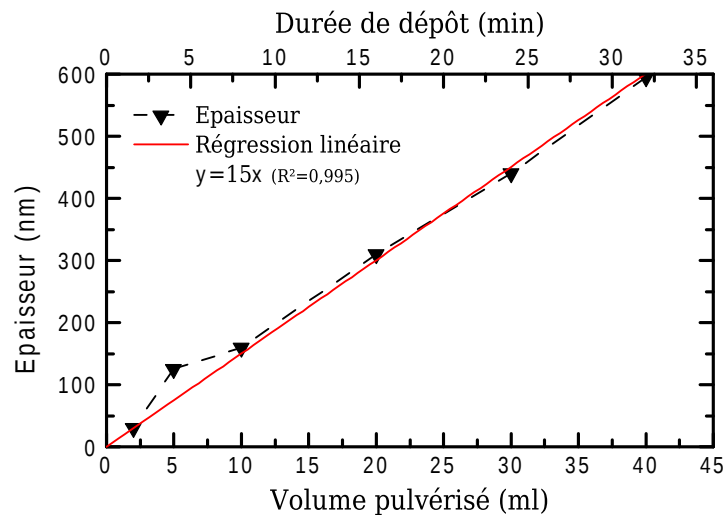


Figure III.21 – Evolution de l'épaisseur du film de $\text{SnO}_2\text{:F}$ en fonction du volume de solution de précurseurs pulvérisé ou de la durée du dépôt. (Conditions de croissance voir Tableau III.1 page 90 ; y en nm et x en ml).

III.2.1.b Morphologie du dépôt de $\text{SnO}_2\text{:F}$

La taille des grains dans le plan du film a été mesurée à l'aide des observations par MEB présentées sur la Figure III.22. La distribution de la taille des grains, pondérée par leur surface, est représentée sur la Figure III.23. Exprimée en nm, la taille équivalente des grains augmente de manière affine avec l'épaisseur du film : $\mathcal{L}_g^{\text{eq}} = 0,3e_p + 24$. Ceci est associé au mode de croissance des grains.

Afin de comprendre cette évolution de la taille équivalente des grains en surface, le modèle de Movchan et Demchishin [Kaiser 2002] a été utilisé. Ce dernier, initialement développé pour des dépôts physiques, peut cependant être étendu à d'autres techniques d'élaboration [Petrov 2003], telles que le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur. En effet, cette approche consiste à étudier la mobilité des atomes ou molécules adsorbés, qui est gouvernée par des processus semblables pour les dépôts physiques et chimiques à partir d'une phase vapeur.

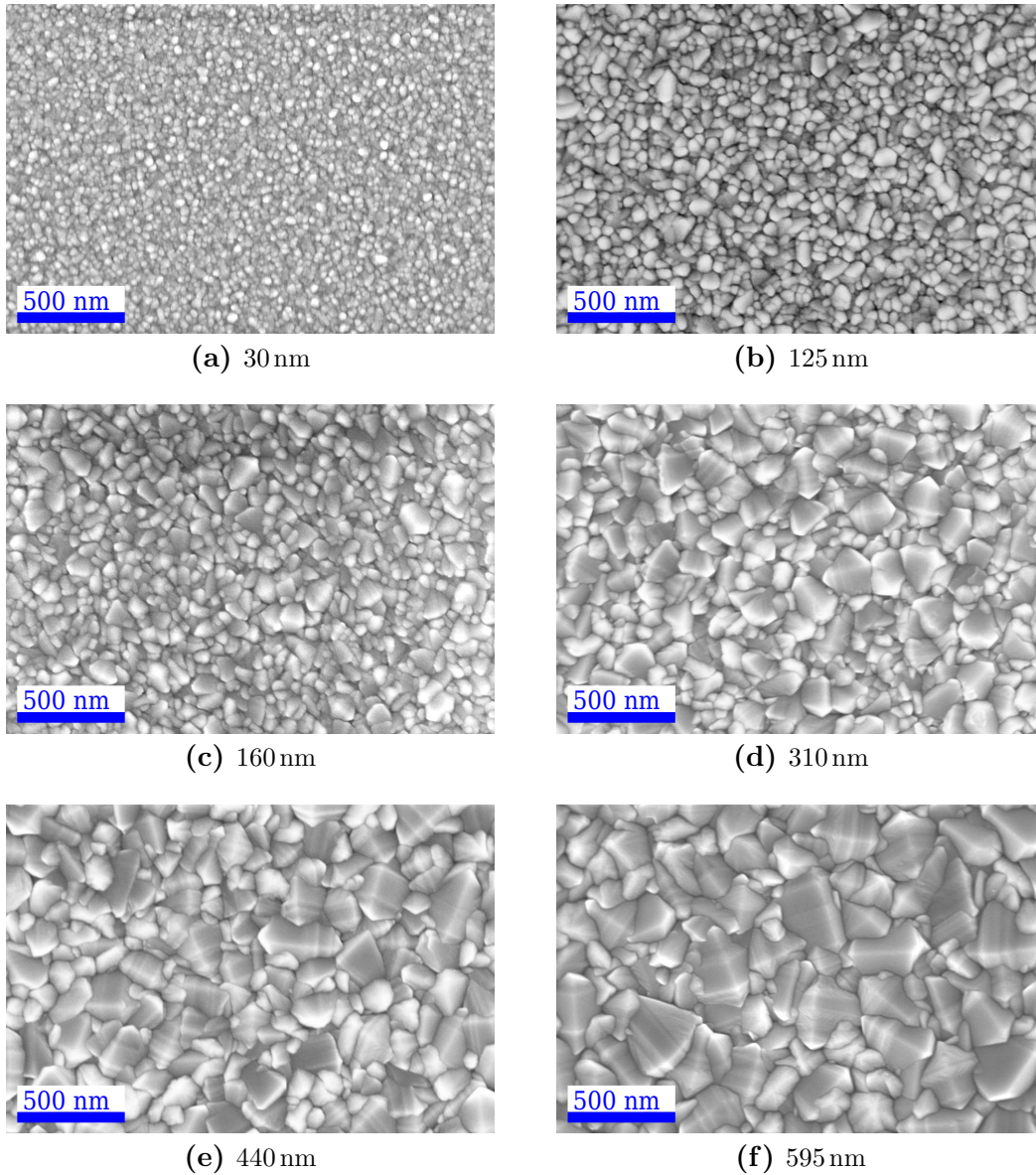


Figure III.22 – Observations MEB de couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de différentes épaisseurs vues de dessus.

Le modèle de Movchan et Demchishin permet de classer la morphologie d'une couche mince selon trois types représentés sur la Figure III.24a. Le critère de classification est le rapport entre la température de dépôt T_s et la température de fusion du matériau déposé T_m (1630 °C dans le cas de l'oxyde stannique), toutes deux exprimées en Kelvin :

Zone I : $\frac{T_s}{T_m} < 0,3$ ($T_s < 300\text{ °C}$)

Les adatoms sont peu mobiles et restent sur leurs sites d'adsorption initiaux, conduisant à la formation d'un film poreux.

Zone II : $0,3 < \frac{T_s}{T_m} < 0,5$ ($300\text{ °C} < T_s < 680\text{ °C}$)

La température du substrat permet d'activer la diffusion des adatoms à la surface du film, menant à la formation d'une structure colonnaire.

Zone III : $0,5 < \frac{T_s}{T_m}$ ($680\text{ °C} < T_s$)

La diffusion au sein du matériau est opérationnelle, permettant aux joints de grains de devenir mobiles.

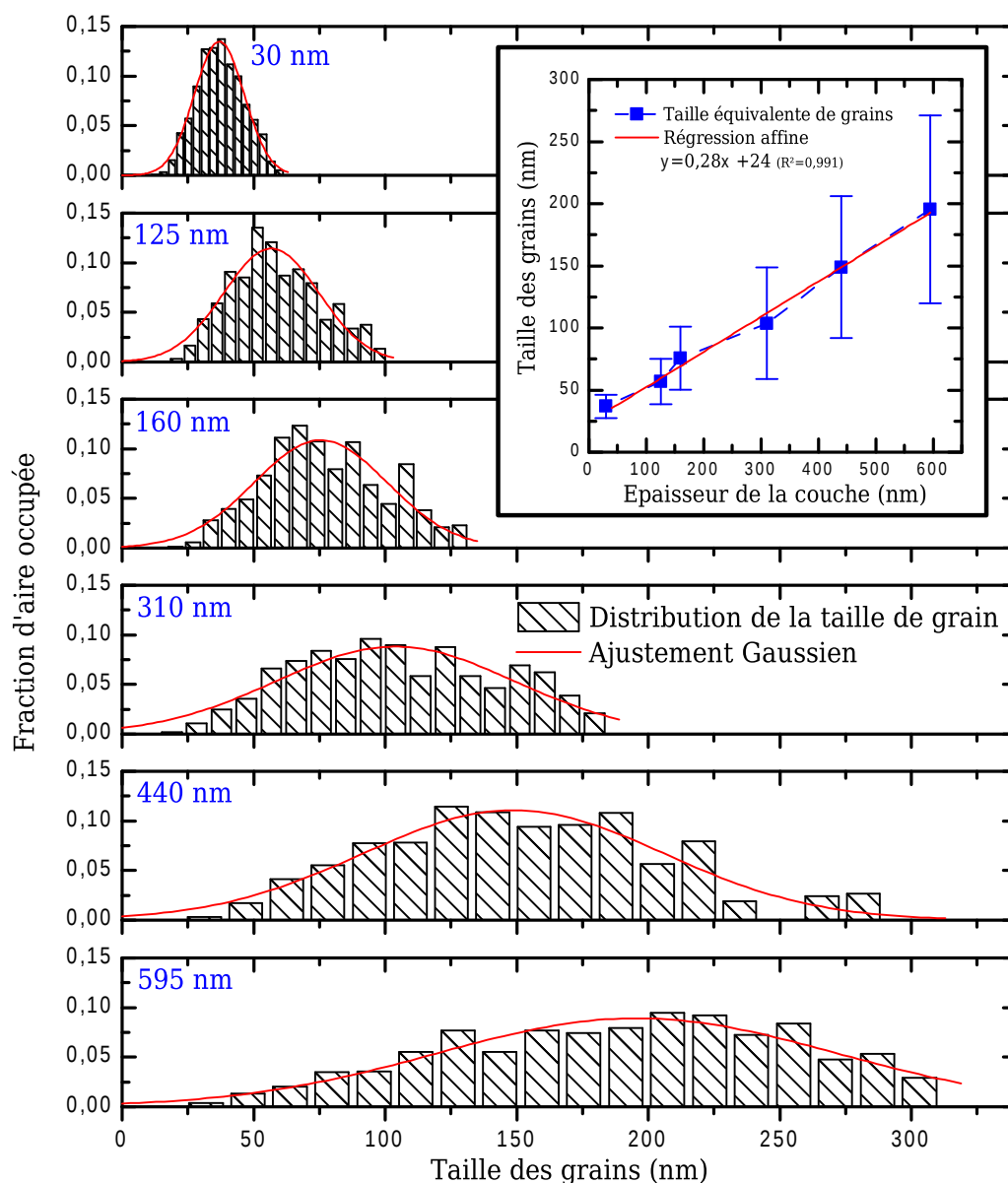


Figure III.23 – Distribution de la taille des grains pondérée par leur surface pour différentes épaisseurs de couches minces. L'insert présente la moyenne de la distribution (taille équivalente des grains) et la barre d'erreur matérialise l'écart-type de celle-ci.

La synthèse des couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ a été effectuée en Zone II puisque la température de dépôt a été fixée à 420 °C. Les films élaborés dans cette zone présentent des grains sous forme colonnaire à partir d'une certaine épaisseur. Pour des épaisseurs plus faibles, les grains ont une forme en V, comme l'illustre la Figure III.24b. En effet, certains grains dont la croissance n'est pas favorisée soit thermodynamiquement (potentiel chimique du grain élevé) soit cinétiquement (faible mobilité des parois du grain) donnent lieu à des occlusions. Le régime de croissance colonnaire débute lorsque tous les grains n'ayant pas une orientation favorable ont stoppé leur croissance par la formation d'occlusions.

La Figure III.24c présente l'observation par MEB d'une couche de 200 nm d'épaisseur vue en coupe et montre la présence de grains occlus et d'autres ayant une forme en V. Cette structure particulière permet d'expliquer la relation linéaire entre la taille équivalente des grains et l'épaisseur du film établie précédemment (insert Figure III.23). En outre,

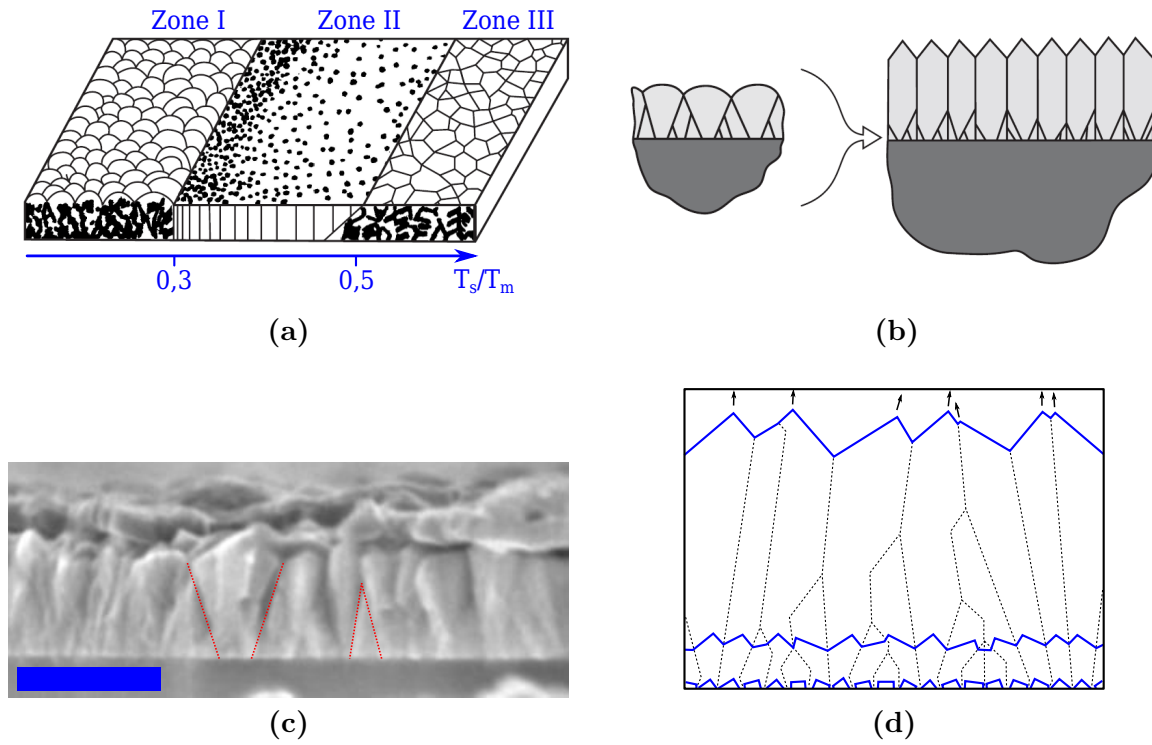


Figure III.24 – (a) Classification de la morphologie des couches minces dans le modèle de Movchan et Demchishin [Thompson 2000].
 (b) Évolution de l'arrangement des grains lors de la croissance d'une couche en Zone II. Ce mode de croissance est caractérisé par la formation de grains en V qui aboutit à une structure colonnaire [Thompson 2000].
 (c) Observation par MEB d'un film mince de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de 200 nm d'épaisseur vu en coupe. Mise en évidence de grains en forme de V et du phénomène d'occlusion (la barre d'échelle équivaut à 200 nm).
 (d) Illustration par la méthode de Van der Drift de la croissance sélective des grains due à une anisotropie de la vitesse de croissance. Les lignes continues représentent la surface du dépôt à trois instants différents tandis que les lignes en pointillé représentent les joints de grains. Les flèches indiquent la direction de croissance privilégiée [Thompson 2000].

la présence de grains de faible taille à la surface de la couche de 595 nm d'épaisseur (Figure III.22f) montre que le régime de croissance colonnaire n'est pas tout à fait atteint pour la série d'échantillons élaborés.

Le processus de sélection des grains durant l'épaississement du film est dû à l'anisotropie des vitesses de croissance des plans cristallins. L'arrangement des grains peut être modélisé par construction géométrique à 2 dimensions [van der Drift 1967] (Figure III.24d), où des nuclei sont orientés suivant une certaine probabilité à la surface du substrat. Pendant la croissance, chaque facette cristalline croît avec une vitesse qui lui est propre. Le tracé de la surface du film en fonction du temps permet de déterminer la géométrie des grains ainsi que l'évolution de la texture du dépôt en fonction de son épaisseur [Rodriguez-Navarro 2001].

Le mode de croissance cristalline des grains de la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ aboutit à une orientation préférentielle des grains, ce qui explique la texturation précédemment observée au cours de la première partie de ce chapitre. Le mécanisme de texturation va être étudié en détails par la suite.

III.2.1.c Evolution de la texture du film en fonction de son épaisseur

Les diagrammes de diffraction des rayons X qui ont permis l'analyse de la texture des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sont présentés sur la Figure III.25.

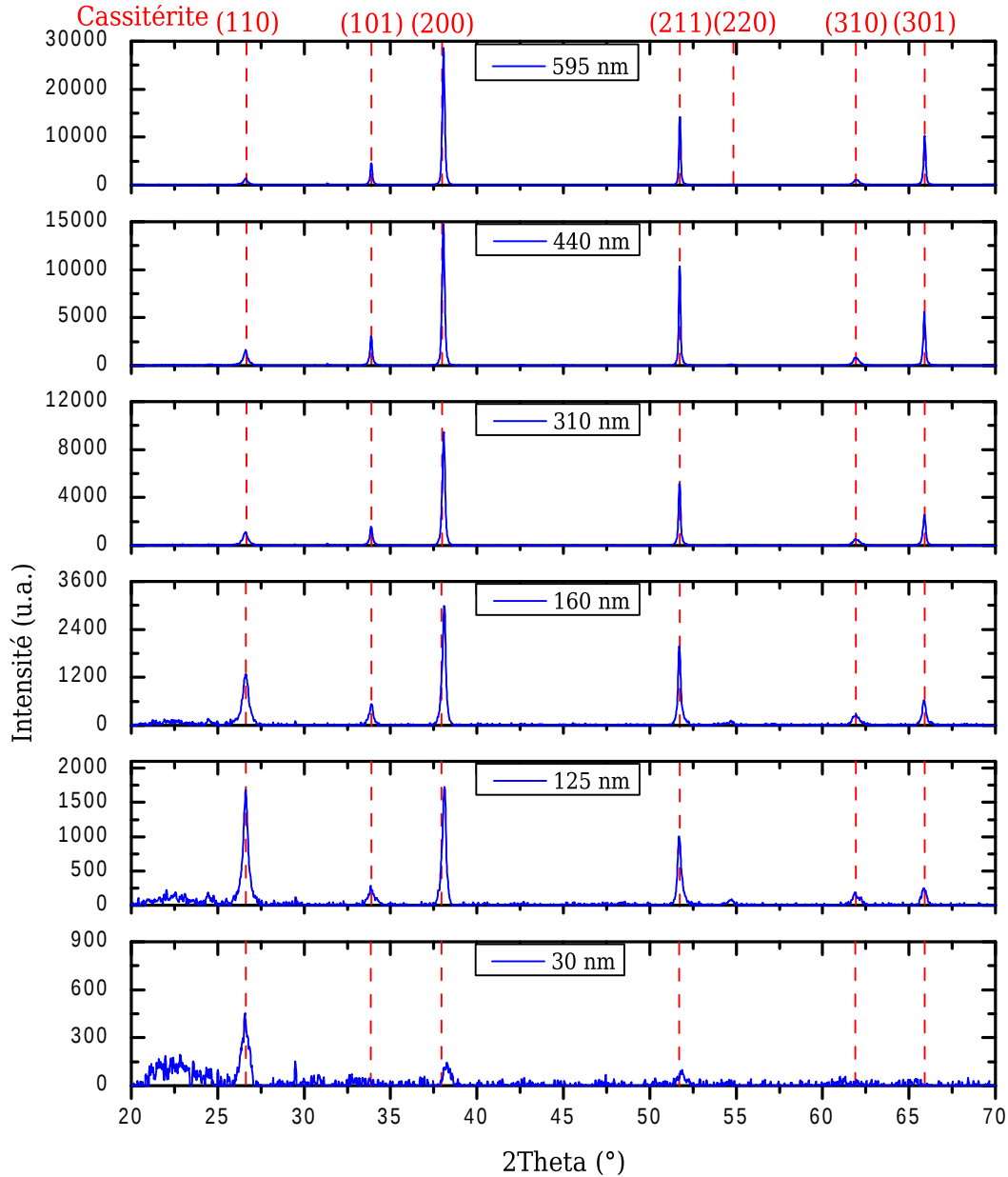


Figure III.25 – Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ d'épaisseurs différentes.

Les Figures III.26 et III.27 montrent respectivement l'évolution des coefficients de texture et du degré de texture en fonction de l'épaisseur du film. Bien que le film soit majoritairement texturé selon les plans (200), la texture secondaire évolue d'une texture associée aux plans (110) pour les plus faibles épaisseurs vers une texture associée aux plans (301) lorsque le film s'épaissit.

La hausse du degré de texture pour des épaisseurs au-delà de 125 nm est due à l'augmentation des coefficients de texture associés aux plans (200) et (301) au détriment des autres. Ceci indique une orientation préférentielle des grains suivant ces deux directions de plus en plus prononcée au fur et à mesure de la croissance de la couche.

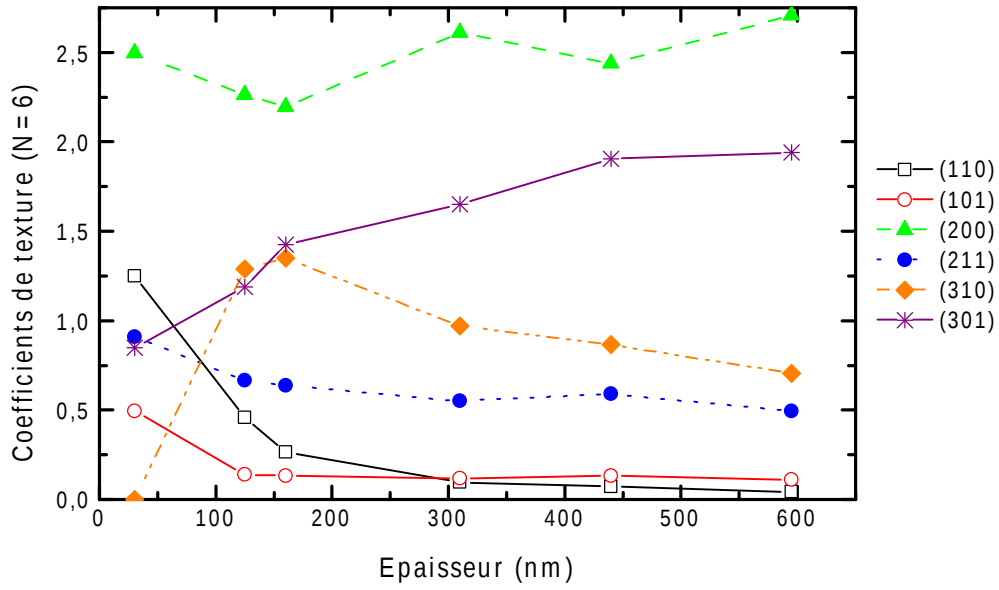


Figure III.26 – Evolution des coefficients de texture associés aux six plans cristallographiques considérés en fonction de l'épaisseur du film de $\text{SnO}_2\text{:F}$.

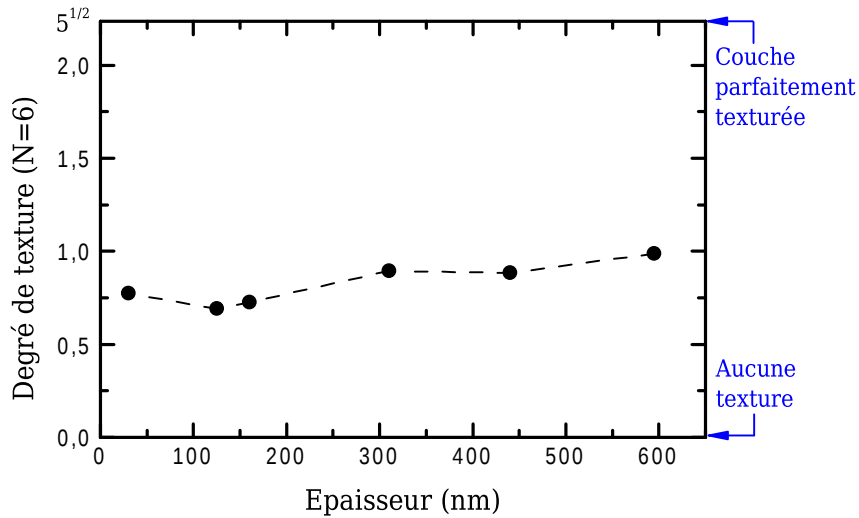


Figure III.27 – Degré de texture ζ des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ en fonction de leur épaisseur. La valeur $\sqrt{5}$ indiquée sur l'axe des ordonnées correspond à la valeur maximale de ζ lorsque l'on considère 6 plans, cette valeur maximale est atteinte pour un film parfaitement texturé. En l'absence de texturation, $\zeta = 0$.

L'évolution des coefficients de texture au cours de la croissance peut être expliquée par une approche thermodynamique [Consonni 2012]. Celle-ci consiste à évaluer la vitesse de croissance de chaque grain en fonction de leur orientation. Conformément au modèle de Van der Drift illustré Figure III.24d, les grains qui croissent le plus vite dans la direction orthogonale au substrat sont ceux qui subsistent à grande épaisseur. La vitesse de croissance d'un grain v peut s'écrire de la façon suivante [Detavernier 2003] :

$$v = m\Delta\mu \quad (\text{III.7})$$

où m est la mobilité de l'interface du grain, qui dépend de l'énergie d'activation des réac-

tions conduisant à la croissance du grain. La force motrice de la croissance est la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre la phase contenant les réactifs et le grain considéré. Dans le cas d'une approche thermodynamique, seules les variations de $\Delta\mu$ sont considérées.

La croissance latérale des grains dans le plan du film au détriment des grains voisins n'a pas été prise en compte car dans les conditions d'élaboration utilisées (Zone II du modèle de Movchan et Demchishin), la mobilité des joints de grains du $\text{SnO}_2\text{:F}$ est faible.

La croissance de la face supérieure qui conduit à l'épaississement du film est gouvernée par $\Delta\mu = \mu_g - \mu_v$ la différence de potentiel chimique entre la phase vapeur (μ_v) et le grain (μ_g). μ_v est constant durant la croissance et ne dépend pas de l'orientation du grain, contrairement à μ_g . Ainsi, les écarts de vitesse de croissance d'un grain à l'autre dépendent de la différence de potentiel chimique entre les grains. Ces écarts peuvent être évalués en considérant la densité d'énergie \mathcal{E} contenue sous forme de défauts, joints de grains ou déformations. Notamment, lors de cette étude, la densité d'énergie d'interface \mathcal{E}_{int} et d'énergie de déformation élastique \mathcal{E}_{de} ont été considérées :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{int} + \mathcal{E}_{de} \quad (\text{III.8})$$

La densité d'énergie d'interface peut être décomposée en trois contributions relatives aux différents types d'interfaces :

$$\mathcal{E}_{int} = \mathcal{E}_{g-sub} + \mathcal{E}_{g-v} + \mathcal{E}_{g-g} \quad (\text{III.9})$$

\mathcal{E}_{g-sub} est la contribution de l'interface grain-substrat qui dépend de l'énergie surfacique de celle-ci γ_{hkl}^{g-sub} . Cette dernière dépend de la texture du cristal suivant les plans hkl en contact avec le substrat et de e_p l'épaisseur du film : $\mathcal{E}_{g-sub} = \frac{\gamma_{hkl}^{g-sub}}{e_p}$ [Thompson 1996]

\mathcal{E}_{g-v} est la contribution des interfaces grain-phase vapeur de la même manière que précédemment, $\mathcal{E}_{g-v} = \frac{\gamma_{h'k'l'}^{g-v}}{e_p}$, où $\gamma_{h'k'l'}^{g-v}$ est l'énergie surfacique de l'interface. Comme les grains sont terminés par des pyramides, les plans $h'k'l'$ et hkl ne sont pas forcément identiques.

\mathcal{E}_{g-g} est la contribution des joints de grains qui peut être exprimée à l'aide de l'énergie surfacique du joint γ^{g-g} et de la courbure de l'interface κ : $\mathcal{E}_{g-g} = \kappa\gamma^{g-g}$ [Thompson 2000].

Dans un film mince, les contraintes s'exercent dans le plan du film et sont dites biaxiales. Ces contraintes sont soit extrinsèques, dans ce cas elles proviennent de la différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat ($3,76 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) et le film d'oxyde stannique ($3.7\text{--}4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [Thompson 1996]. Soit elles sont intrinsèques et créées lors de la coalescence du film [Tello 2007]. Si l'on considère une déformation élastique ϵ homogène dans tout le film et indépendante de l'orientation des grains, alors [Thompson 1996] :

$$\mathcal{E}_{de} = M_{hkl} \epsilon^2 \quad (\text{III.10})$$

M_{hkl} étant le module biaxial élastique.

Ainsi, la densité d'énergie considérée peut être réécrite en combinant les équations III.8, III.9 et III.10 :

$$\mathcal{E} = M_{hkl} \epsilon^2 + \frac{\gamma_{hkl}^{g-sub}}{e_p} + \frac{\gamma_{h'k'l'}^{g-v}}{e_p} + \kappa\gamma^{g-g} \quad (\text{III.11})$$

Cette grandeur dépend des indices hkl au travers du module biaxial d'élasticité M_{hkl} et de l'énergie surfacique associée à l'interface grain-substrat γ_{hkl}^{g-sub} . La densité d'énergie due

aux déformations élastiques ne dépend pas de l'épaisseur du film. Au contraire, la densité d'énergie associée à l'interface grain-substrat est importante à faible épaisseur et décroît lors de l'épaississement du film.

Malheureusement, une valeur précise de γ_{hkl}^{g-sub} est difficile à évaluer. En effet, elle dépend de la nature du substrat et aucune valeur n'est reportée dans le cas du verre. De ce fait, la valeur de γ_{hkl}^{g-sub} a été estimée directement à partir de l'énergie surfacique du plan (hkl) notée γ_{hkl} .

Les valeurs de M_{hkl} calculées par la méthode de Voigt-Reuss-Hill [Consonni 2012] ainsi que les énergies de surfaces γ_{hkl} obtenues par différentes méthodes ont été regroupées dans le Tableau III.2 pour les différents plans d'indices hkl considérés.

hkl	M_{hkl} (GPa)	γ_{hkl} (GPa.nm)	
200	271	1,66	1,27
301	296	1,86	-
101	331	1,55	1,43
310	365	1,68	-
211	388	1,82	-
110	561	1,38	1,20
	(a)	(b)	(c)

Tableau III.2 – Valeurs du module biaxial d'élasticité M_{hkl} et de l'énergie surfacique γ_{hkl} associées aux plans d'indice hkl ($1 \text{ GPa.nm} = 1 \text{ J.m}^{-2}$).
(a) : [Consonni 2012], (b) : [Mulheran 1992] et (c) : [Beltràn 2003].

La connaissance de ces données va désormais permettre l'interprétation des résultats présentés sur la Figure III.26.

Les grains présentant leurs plans (200) parallèles au substrat ont l'énergie de déformation élastique la plus faible lorsqu'on compare les valeurs de M_{hkl} . Ils ont également une énergie de surface moyenne, ce qui explique que la texture associée aux plans (200) soit importante, aussi bien à faible qu'à forte épaisseur comme on peut le constater sur la Figure III.26. Les plans ayant l'énergie de surface la plus faible sont les plans (110) et ceci quelle que soit la méthode de calcul employée [Batzill 2005]. Ainsi, la texture associée aux plans (110) est importante à faible épaisseur. Cependant, cette orientation des cristaux est associée à une valeur de M_{hkl} notablement plus élevée que pour les autres plans considérés. De ce fait, cette texture disparaît rapidement lorsque l'épaisseur du film augmente car le gain énergétique dû aux surfaces ne compense plus l'énergie de déformation à forte épaisseur. Au contraire, la texture associée aux plans (301) augmente avec l'épaisseur. En effet, ces plans ont l'énergie de surface la plus élevée, mais cette orientation est également associée à la valeur de M_{hkl} la plus faible après M_{200} . C'est pourquoi cette texture est favorisée uniquement pour des épaisseurs importantes.

En conclusion, l'évolution de la texture du film en fonction de son épaisseur peut être décrite par un modèle simplifié en tenant compte uniquement des énergies associées aux interfaces et à une contrainte élastique biaxiale. Ce modèle ne prend pas en compte la formation de macles (Figure III.7) qui a également été évoquée pour expliquer l'apparition de textures [Laurent 1997].

III.2.1.d Taille des cristallites

La croissance du film mince s'accompagne d'une augmentation de la taille des cristallites. Les valeurs obtenues pour les différentes orientations sont représentées en fonction de l'épaisseur sur la Figure III.28. La taille des cristallites augmente avec l'épaisseur de la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ quelle que soit l'orientation prise en compte. Cependant, il existe des différences notables puisque cette augmentation est plus faible suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 310 \rangle$. À l'inverse, la taille des cristallites suivant les directions $\langle 211 \rangle$ et $\langle 301 \rangle$ varie de manière significative avec l'épaisseur du film.

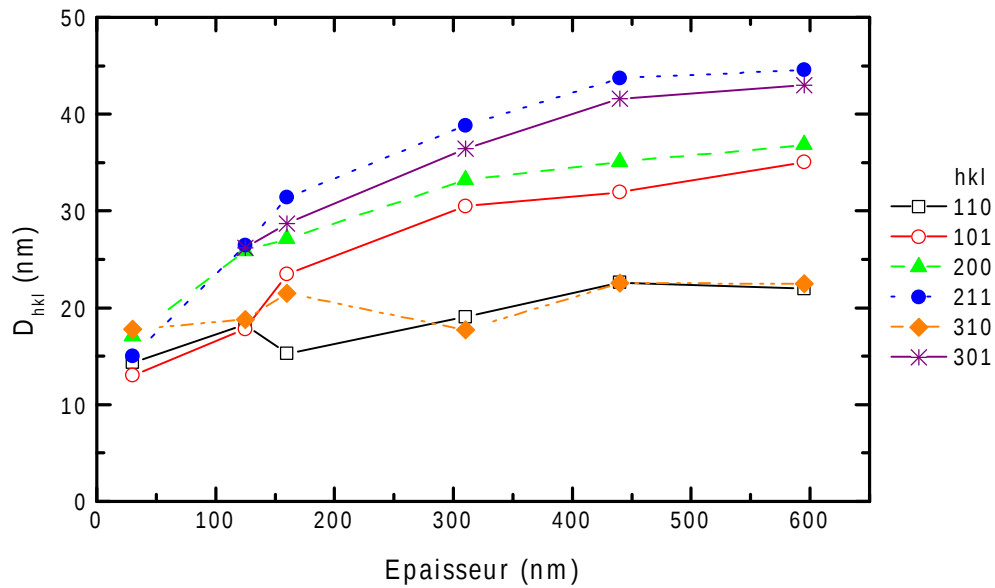


Figure III.28 – Taille des cristallites obtenue par la méthode de Scherrer en fonction de l'épaisseur de la couche mince de $\text{SnO}_2\text{:F}$.

En conclusion, la croissance des grains de la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ peut être expliquée à l'aide du modèle de Movchan et Demchishin en considérant la seconde zone du modèle et un régime de croissance pré-colonnaire. Les grains sont soumis à une croissance compétitive favorisant les grains qui croissent le plus vite orthogonalement à la surface du substrat. L'anisotropie des vitesses de croissance peut être évaluée par une approche thermodynamique en considérant les énergies de surface et l'énergie de déformation élastique des grains. Ce mode de croissance des grains permet de rendre compte des variations des textures ou de la taille de grains observées en fonction de l'épaisseur du film.

III.2.2 Propriétés optiques en fonction de l'épaisseur

Dans cette partie, les propriétés optiques des films de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sont étudiées au travers de la mesure de la transmittance de la couche mince déposée sur son substrat de verre, afin de caractériser la transparence du matériau en vue de son insertion ultérieure au sein de cellules solaires à colorant.

La transmittance peut faire référence à trois grandeurs. En effet, la transmittance totale peut être dissociée en une composante directe et une composante diffuse. La trans-

mittance totale est la fraction de lumière collectée dans tout le demi-espace après l'échantillon, tandis que la composante directe correspond à la fraction de lumière transmise dans un petit angle solide autour de la direction du faisceau incident. La transmittance diffuse correspond à la différence des deux grandeurs précédentes. Une étude de la transparence d'un matériau requiert donc la mesure de deux de ces trois transmittances. En outre, le film étant indissociable de son substrat, les valeurs de transmittance reportées sont celles de l'ensemble couche mince plus substrat.

III.2.2.a Transmittance totale

La transmittance totale est particulièrement bien adaptée à l'évaluation du caractère transparent d'une couche devant être intégrée dans une cellule solaire. En effet, pour ce type d'application, il convient de considérer toute la puissance lumineuse transmise au matériau absorbeur. La Figure III.29 présente les courbes de transmittance totale d'un substrat de verre seul et des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposées sur ce substrat.

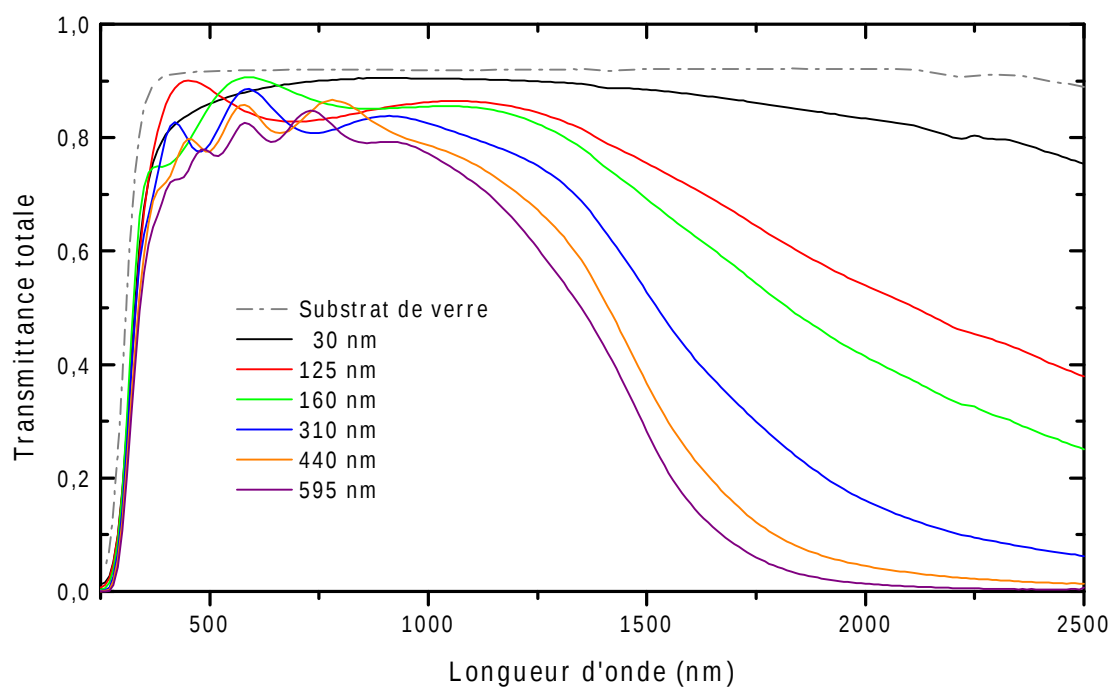


Figure III.29 – Transmittance totale des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ et du substrat de verre. L'élaboration a été réalisée dans les conditions standard définies au Tableau III.1 page 90.

La chute de transmittance pour les plus courtes longueurs d'onde est due à l'absorption de la lumière par le verre et par l'oxyde stannique. L'absorption de la lumière dans le proche ultra-violet par le SnO_2 est associée à des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. Quant à la diminution de transmittance pour les plus grandes longueurs d'onde, celle-ci est due à l'interaction des photons avec les électrons libres du $\text{SnO}_2\text{:F}$ (voir Figure I.11 page 40).

Cependant, ces phénomènes ne sont pas limitant pour les cellules solaires à colorant car le domaine spectral utile se situe entre 370 nm et 800 nm. En effet, les longueurs d'ondes inférieures à 370 nm sont absorbées par le ZnO ou le TiO_2 nanostructuré et l'absorbance des colorants utilisés dans ces cellules est très faible pour les longueurs d'onde supérieures à celles du domaine du visible. C'est pourquoi il est plus pertinent de considérer la trans-

mittance totale moyennée dans le domaine du visible. Celle-ci est représentée en fonction de l'épaisseur du film sur la Figure III.30.

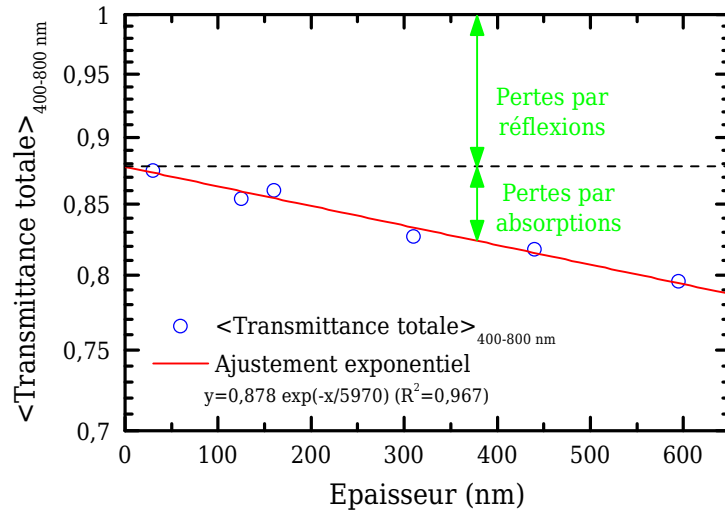


Figure III.30 – Evolution de la transmittance totale (moyennée dans le domaine du visible) de la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ et son substrat en fonction de l'épaisseur (le repère est semi-logarithmique).

La transmittance peut être approchée par une loi de Beer-Lambert représentée par l'ajustement exponentiel visible sur la Figure III.30.

Le coefficient d'absorption α déterminé par cette méthode est proche de celui déterminé à partir de la partie imaginaire de l'indice optique κ (dont le calcul est présenté lors du Chapitre II page 69), à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs moyennes obtenues par ces deux méthodes sont respectivement $\alpha^{-1} = 5970 \text{ nm}$ et 6170 nm . Ainsi, les pertes par absorption restent inférieures à 5 % tant que l'épaisseur de la couche d'oxyde stannique n'excède pas 300 nm.

Les pertes par réflexion sont constantes avec l'épaisseur en première approximation et représentent 12 %. Cependant, ces pertes sont extrinsèques puisqu'elles dépendent de l'indice optique des matériaux de part et d'autre de l'oxyde. En particulier, il est possible d'évaluer les coefficients de réflexion des interfaces air / verre, verre / $\text{SnO}_2\text{:F}$ et $\text{SnO}_2\text{:F}$ / air qui sont respectivement de 0,04, 0,01 et 0,09. L'interface la plus réfléchissante est l'interface $\text{SnO}_2\text{:F}$ / air. Or, celle-ci ne devrait pas être considérée puisque l'oxyde stannique sera recouvert d'oxyde de zinc nanostructuré lors de la réalisation de la cellule solaire. Les deux matériaux ayant des indices optiques proches (autour de 1,85 et 2 respectivement), le coefficient de réflexion de leur interface est négligeable ($< 0,002$). Dans ces conditions, les pertes par réflexions pour une cellule solaire complète peuvent être estimées à 5 %.

En conclusion, la fraction de lumière utile transmise par les échantillons varie de 87 % à 80 % suivant l'épaisseur de la couche mince d'oxyde stannique. Ces valeurs sous-estiment la fraction de lumière réellement transmise une fois la structure intégrée dans une cellule solaire. Celle-ci serait d'environ 94 % à 87 % en négligeant les réflexions à l'interface $\text{SnO}_2\text{:F}$ / ZnO . Ces valeurs sont acceptables pour des applications photovoltaïques.

III.2.2.b Transmittance diffuse

Les transmittances diffuses des films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sont représentées sur la Figure III.31 pour différentes épaisseurs autour de la gamme du visible.

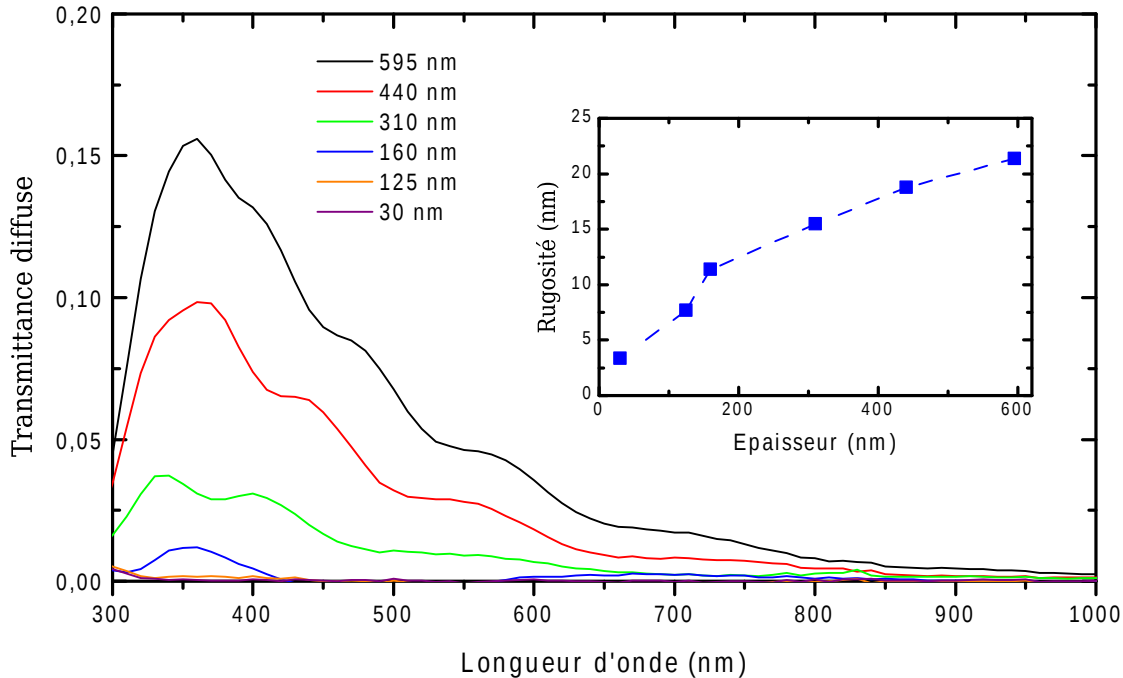


Figure III.31 – Transmittances diffuses des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ pour différentes épaisseurs. L'insert représente l'évolution de la rugosité de surface mesurée par AFM (moyenne quadratique) en fonction de l'épaisseur.

Pour les plus faibles épaisseurs (≤ 160 nm), la composante diffuse de la lumière transmise est négligeable. Au-delà, lorsque l'épaisseur augmente, la transmittance diffuse est de plus en plus importante. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la taille des grains et de la rugosité de surface du dépôt avec l'épaisseur (insert de la Figure III.31), dont les dimensions déterminent le domaine spectral pour lequel la lumière est diffusée. Cependant, ces couches minces diffusent peu la lumière, car la transmittance diffuse est faible comparée à la transmittance totale (Figure III.29). De plus, le domaine spectral sur lequel la diffusion a lieu est limité au proche ultra-violet et à une partie du domaine visible.

Ainsi, les films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sont peu diffusants. Par conséquent, une augmentation du trajet optique au sein de la photoanode, provoqué par la déviation des photons incidents suite à la traversée du $\text{SnO}_2\text{:F}$, demeure plutôt négligeable. Bien que ceci puisse être un inconvénient pour des cellules solaires peu absorbantes, une faible diffusivité du contact en face avant n'a que peu d'effet lorsque l'absorbeur de la cellule est efficace. En outre, cette propriété est un atout pour la réalisation d'écrans plats.

III.2.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films minces sont présentées sur la Figure III.32. La forte diminution de la résistivité avec l'épaisseur montre que le film de $\text{SnO}_2\text{:F}$ ne peut pas être considéré comme un matériau homogène pour des épaisseurs comprises entre 30 et 600 nm. Ce comportement illustre l'importance des changements structuraux qui s'opèrent durant la croissance du film. La densité de porteurs de charge $n_c = 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est quasi constante avec l'épaisseur. Ainsi, les variations de la résistivité sont dictées par la mobilité

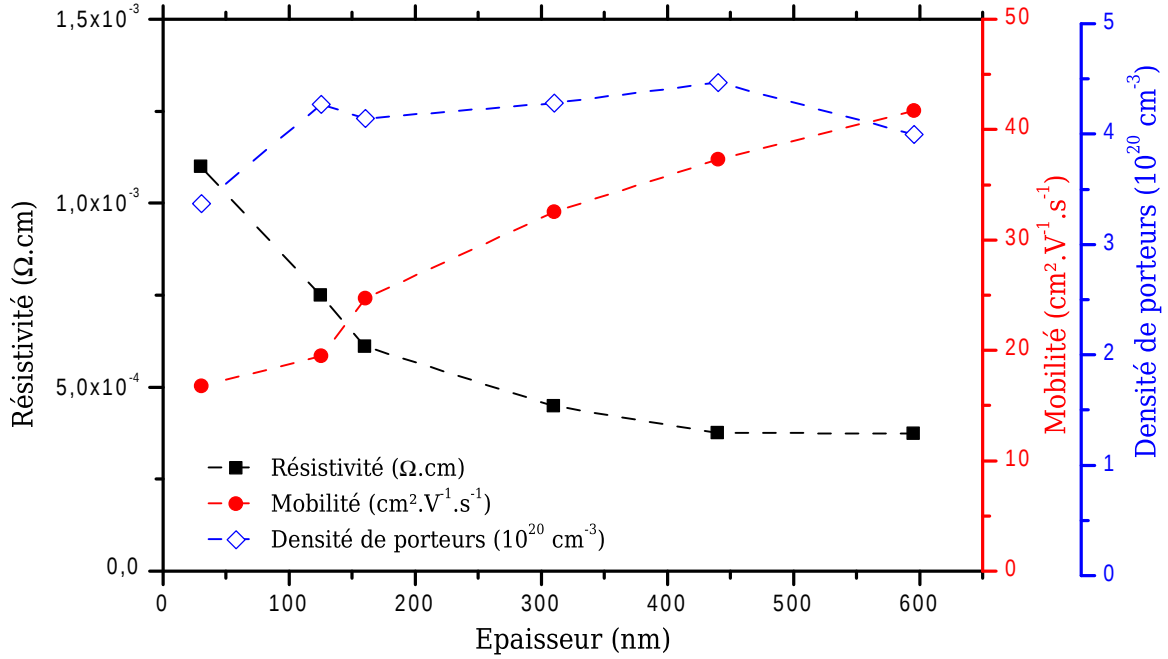


Figure III.32 – *Propriétés électriques des couches minces de SnO₂:F en fonction de l'épaisseur de celles-ci.*

des porteurs qui augmente lorsque la couche s'épaissit. Cette amélioration du transport est à mettre en parallèle avec l'augmentation de la taille des cristallites (Figure III.28 page 117) et des grains (Figure III.23 page 111) avec l'épaisseur du film.

III.2.4 Performances des couches élaborées

Lorsqu'une couche transparente et conductrice est destinée à des applications photovoltaïques, il convient de considérer sa transmittance totale pour évaluer son caractère transparent et sa résistance carrée R_{\square} pour mesurer son caractère conducteur. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau III.3.

Plusieurs figures de mérite ont été utilisées afin d'évaluer la performance de l'oxyde transparent et conducteur. La première $\Phi_{tc} = (\alpha\rho)^{-1}$, définie lors du Chapitre I page 40, dépend uniquement de paramètres intrinsèques du matériau transparent et conducteur et peut être utilisée de manière générale. La valeur de $\alpha^{-1} = 5970$ nm précédemment calculée a été utilisée.

La seconde Φ_{mH} est une figure de mérite qui intègre les spécificités requises pour une application aux cellules solaires à colorant. Définie par Huang [Huang 2009] pour les couches minces de SnO₂:F déposées sur verre, elle présente l'avantage d'être proportionnelle au rendement de la cellule. Cette figure de mérite empirique est définie par la formule : $\Phi_{mH} = (0,769 - 0,0868 \langle \mathcal{T} \rangle_{400-800} - 0,000287 R_{\square} - 0,00207 \langle \mathcal{T} \rangle_{400-800} R_{\square}) \times (1,23 + 18,99 \langle \mathcal{T} \rangle_{400-800})$. Contrairement aux autres, cette figure de mérite a une valeur maximale, qui est de 13,8 mA.cm⁻².

La dernière est la figure de mérite définie par $\Phi_{Ha} = (\langle \mathcal{T} \rangle_{400-800})^{10} / R_{\square}$ [Haacke 1976]. Elle a l'avantage de donner plus de poids à la transparence qu'à la conductivité, cependant celle-ci est souvent calculée pour une longueur d'onde unique, ce qui est très réducteur pour l'analyse des performances. De plus, la valeur de la transmittance est parfois corrigée de celle du substrat seul, ce qui complique la comparaison entre les différentes valeurs de Φ_{Ha} reportées dans la littérature.

Afin de comparer les performances des couches synthétisées, des mesures ont été ef-

fectuées sur un $\text{SnO}_2\text{:F}$ commercial (Solaronix). Cet échantillon est commercialisé sous la référence TCO10-10 et est déposé sur un substrat de 1 mm d'épaisseur, ce qui est comparable à l'épaisseur des substrats utilisés lors de cette étude, qui est de 1,1 mm. En outre, les valeurs obtenues sont également comparées à celles issues de la littérature [Huang 2009] dans le Tableau III.3 et sur la Figure III.33.

Les couches de 440 nm et 595 nm d'épaisseur présentent des propriétés de transparence et de conduction supérieures à celles des références, comme l'illustre la Figure III.33. Cependant, les valeurs de Φ_{mH} ne sont pas significativement améliorées. En effet, le gain en transparence est faible tandis que celui sur la résistance carrée est significatif. Comme on peut le constater sur la Figure III.33, la diminution de R_\square n'entraîne pas une forte augmentation de Φ_{mH} , contrairement à une augmentation de la transmittance. Les pertes par réflexions pourraient être réduites par l'application de couches anti-reflet, ce qui conduirait à une augmentation significative de la figure de mérite Φ_{mH} .

Echantillon	$\langle \mathcal{T} \rangle_{400-800}$	R_\square (Ω)	Φ_{tc} (Ω^{-1})	Φ_{mH} (mA.cm^{-2})	Φ_{Ha} ($10^{-3}\Omega^{-1}$)
$e_p = 30 \text{ nm}$	0,87	367,5	0,6	-	0,7
$e_p = 125 \text{ nm}$	0,85	63,8	0,8	9,8	3,2
$e_p = 160 \text{ nm}$	0,86	34,0	1,0	11,0	4,5
$e_p = 310 \text{ nm}$	0,83	14,4	1,3	11,3	10,3
$e_p = 440 \text{ nm}$	0,82	8,0	1,6	11,4	16,7
$e_p = 595 \text{ nm}$	0,80	5,8	1,6	11,3	17,5
TCO10-10	0,79	10,0	-	11,1	9,1
Huang 2009	0,82	13,6	-	11,3	10,1

Tableau III.3 – Transmittance totale moyennée $\langle \mathcal{T} \rangle_{400-800}$, résistance carrée R_\square et figures de mérite des films élaborés lors de ce travail, du film commercial, ainsi que d'études issues de la littérature [Huang 2009].

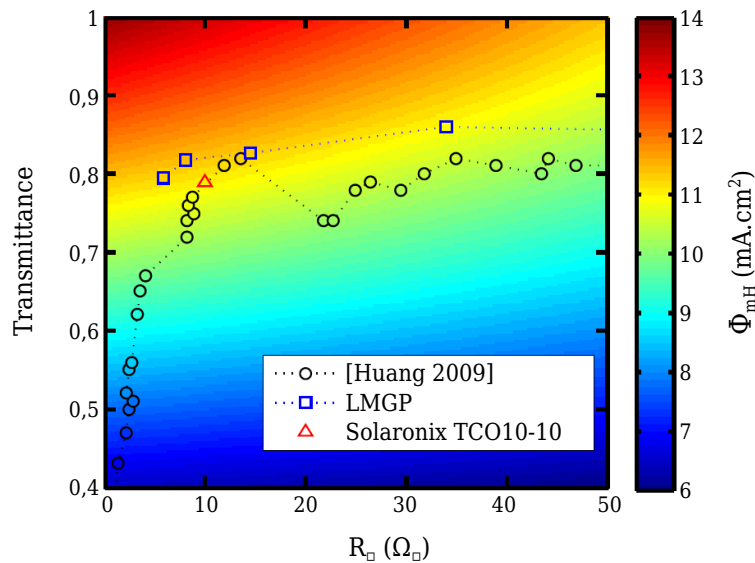


Figure III.33 – Représentation de Φ_{mH} en fonction de la transmittance totale moyennée $\langle \mathcal{T} \rangle_{400-800}$ et de la résistance carrée. [Huang 2009] : valeurs issues de la littérature [Huang 2009]. LMGP : valeurs obtenues lors de ce travail. Solaronix TCO10-10 valeur mesurée sur un film commercial.

III.3 Transport électronique dans l'oxyde stannique

Le transport des électrons dans les couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ fait l'objet de la troisième et dernière partie de ce chapitre. L'objectif est d'identifier les phénomènes limitants et de définir les propriétés nécessaires à l'obtention d'un matériau faiblement résistif.

III.3.1 Phénomènes physiques

La diffusion des électrons (modification de leur vecteur d'onde \vec{k}) dans un cristal peut avoir lieu lorsque la périodicité du réseau cristallin est perturbée ou que le porteur interagit avec une particule ou quasi-particule. Pour les matériaux polycristallins, il convient de séparer ces phénomènes en deux familles. La première regroupe les phénomènes qui ont lieu au sein des cristallites. Parmi ceux-ci, on peut citer les interactions électrons-phonons, électrons-électrons ou la diffusion par des impuretés telles que les éléments dopants. La seconde famille regroupe les phénomènes qui sont inhérents à la nature polycristalline du matériau et qui ont lieu soit à la jonction entre deux cristallites (macles), soit à l'interface entre deux grains (joints de grains).

III.3.1.a Mobilité des électrons

Le transport des électrons est quantifié notamment par leur mobilité μ . Celle-ci est reliée au temps entre deux diffusions successives τ_{e^-} des électrons et à leur masse effective m^* par la formule suivante :

$$\mu = \frac{e \langle \tau_{e^-} \rangle}{m^*} = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{III.13})$$

τ_{e^-} dépend notamment de l'énergie de l'électron et $\langle \tau_{e^-} \rangle$ désigne la valeur de τ_{e^-} moyennée en énergie en tenant compte de la statistique des électrons et de la relation de dispersion entre l'énergie et le vecteur d'onde [Nag 1980]. Pour plus de simplicité $\langle \tau_{e^-} \rangle$ est notée τ .

Précédemment, la mobilité a été déduite des mesures par effet Hall et des valeurs de la résistivité. Ces valeurs de mobilité correspondent à la mobilité Hall μ_H , qui peut être exprimée à l'aide de la formule suivante dans la limite où l'induction magnétique B est faible¹ [Nag 1980] :

$$\mu_H = \frac{e \langle \tau_{e^-}^2 \rangle}{m^* \langle \tau_{e^-} \rangle} \quad (\text{III.14})$$

Cette équation est valide dans les conditions expérimentales décrites page 79. La mobilité Hall μ_H et la mobilité diffèrent donc d'un facteur $r_H = \frac{\mu_H}{\mu} = \frac{\langle \tau_{e^-}^2 \rangle}{\langle \tau_{e^-} \rangle^2}$ appelé facteur de Hall. Ce facteur varie entre 1 et 2, cependant pour un matériau dégénéré $r_H \simeq 1$ [Putley 1968], par conséquent $\mu_H \simeq \mu$.

Lors de mesures par effet Hall dans un matériau polycristallin dégénéré, seule la mobilité des porteurs μ_H est affectée par la présence de joints de grains ou de macles, tandis que la valeur de la densité de porteurs mesurée n_c n'est pas affectée uniquement si les deux conditions suivantes sont remplies [Haitjema 1989] :

$$l < L_c \quad (\text{III.15})$$

$$n_t < n_c \quad (\text{III.16})$$

avec l le libre parcours moyen (défini page 135), L_c la taille des cristallites et n_t la densité de porteurs piégés au niveau des joints de grains (définie page 136). Les valeurs de

1. Une faible induction satisfait : $\frac{eB\langle \tau_{e^-} \rangle}{m^*} \ll \frac{d\Theta}{dE}$ où $\Theta(E)$ est définie Equation III.26 page 126.

ces différents paramètres présentées par la suite montrent que ces deux conditions sont satisfaites.

La mobilité des porteurs de charge au sein des oxydes transparents conducteurs peut également être extraite de mesures optiques dans le domaine visible et proche infrarouge. Celle-ci est alors nommée mobilité optique μ_{opt} . Dans ce cas, l'amplitude du mouvement des électrons sous l'effet de l'onde électromagnétique est inférieure de plusieurs ordres de grandeur au nanomètre et par conséquent, la mobilité optique rend compte du transport électronique au sein des cristallites [Ginley 2010]. Cette méthode de mesure repose sur le modèle des électrons libres de Drude, qui va être présenté par la suite.

Lorsque plusieurs phénomènes indépendants sont à l'origine de la diffusion des électrons, la mobilité résultante peut être calculée à partir des mobilités μ_i associées à chaque mécanisme de diffusion grâce à la règle de Matthiessen :

$$\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1} \quad (\text{III.17})$$

Dans un matériau polycristallin, il est utile de séparer la contribution des joints de grains (μ_g) ou des macles (μ_m) de la contribution du cœur des cristallites (μ_{cr}). Cette dernière peut être décomposée en fonction des mécanismes de diffusion qui ont lieu au sein des cristallites. Dans le cas du $\text{SnO}_2\text{:F}$, il convient de considérer la diffusion par les impuretés ionisées (μ_{ii}) ou neutres (μ_{in}) et par les phonons (μ_{ph}).

La mobilité optique rend compte des phénomènes de diffusion se produisant au sein des cristallites, tandis que la mobilité Hall est une valeur globale qui est affectée par tous les mécanismes de diffusion :

$$\mu_{op}^{-1} = \mu_{cr}^{-1} = \sum_j \mu_j^{-1} = \mu_{ii}^{-1} + \mu_{in}^{-1} + \mu_{ph}^{-1} \quad (\text{III.18})$$

$$\mu_H^{-1} = \mu^{-1} = \mu_{cr}^{-1} + \sum_k \mu_k^{-1} = \mu_{cr}^{-1} + \mu_g^{-1} + \mu_m^{-1} \quad (\text{III.19})$$

Les indices j réfèrent aux mécanismes de diffusion au sein des cristallites alors que les indices k réfèrent aux autres mécanismes de diffusion.

Ainsi, par la combinaison des mesures optiques et mesure par effet Hall, il est possible de mesurer le transport électronique à deux échelles différentes et d'en déduire les origines des mécanismes de diffusion qui limitent la mobilité des électrons dans le matériau.

III.3.1.b Modèle des électrons libres

La description des propriétés électriques et optiques du $\text{SnO}_2\text{:F}$ ainsi que d'un grand nombre d'oxydes transparents conducteurs peut être réalisée avec succès à l'aide du modèle des électrons libres de Drude. Celui-ci a été utilisé afin de calculer la masse effective m^* d'une part et la mobilité optique μ_{op} d'autre part.

En supposant que les porteurs de charge se déplacent librement entre deux diffusions successives, il est possible de résoudre l'équation du mouvement des électrons sous l'effet d'un champ électrique [Ashcroft 1976]. Ainsi, la conductivité $\tilde{\sigma}$ et la constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$ du matériau peuvent être exprimées à l'aide des relations suivantes :

$$\tilde{\sigma} = \frac{n_c e^2 \bar{\tau}}{m^*} \left(\frac{1 + j\omega\bar{\tau}}{1 + \omega^2 \bar{\tau}^2} \right) \quad (\text{III.20})$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{j\tilde{\sigma}}{\varepsilon_0\omega} = \varepsilon_\infty - \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \left(\frac{\bar{\tau}}{1 + \omega^2\bar{\tau}^2} \right) + j \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \left(\frac{\omega^{-1}}{1 + \omega^2\bar{\tau}^2} \right) \quad (\text{III.21})$$

où ε_∞ est la valeur de la constante diélectrique à haute fréquence et σ_0 est la conductivité en régime continu définie par $\sigma_0 = \tilde{\sigma}(\omega = 0) = \frac{n_c e^2 \bar{\tau}}{m^*}$. Comme dans le cas de mesures optiques les mécanismes de diffusion sont restreints, le temps moyen entre deux diffusions successives est noté $\bar{\tau}$ pour le différencier de τ .

L'analyse de l'Equation III.21 montre que la partie réelle de la constante diélectrique change de signe pour une certaine pulsation caractéristique, qui est la pulsation plasma ω_p . Pour $\omega > \omega_p$, l'onde électromagnétique arrivant à la surface du matériau peut se propager en son sein. Dans le cas contraire, l'onde est évanescence dans le matériau et elle est réfléchie. La transition entre ces deux régimes se caractérise par un pic d'absorbance qui est provoqué par les oscillations collectives des électrons libres (plasmons). La pulsation plasma peut être approchée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_c e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}} \quad (\text{III.22})$$

La constante diélectrique peut alors être avantageusement réécrite sous la forme suivante :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j \frac{\omega}{\bar{\tau}}} \right) \quad (\text{III.23})$$

La forme du spectre de la constante diélectrique est alors entièrement déterminée par trois constantes (ε_∞ , ω_p et $\bar{\tau}$). Celles-ci peuvent être obtenues par ajustement de la courbe expérimentale $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ à l'aide de l'Equation III.23.

La constante diélectrique des couches minces étudiées a été calculée à partir de l'indice de réfraction de l'oxyde stannique : $\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2$. Les parties réelles n et imaginaires κ de l'indice de réfraction ont été obtenues à partir des spectres de transmittance \mathcal{T} et réflectance \mathcal{R} grâce à la méthode de calcul détaillée au Chapitre II page 69.

Ensuite, la masse effective m^* est calculée à l'aide de l'Equation III.22, des valeurs de ε_∞ et ω_p ainsi que de la valeur de n_c mesurée par effet Hall. La mobilité optique μ_{op} est enfin obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$\mu_{op} = \frac{e\bar{\tau}}{m^*} \quad (\text{III.24})$$

III.3.1.c Masse effective de la bande de conduction

Pour un semi-conducteur non-dégénéré, la masse effective des porteurs peut être définie en approchant le minimum de l'énergie en fonction du vecteur d'onde $\mathcal{E}(\vec{k})$ par une parabole. Dans ces conditions et en supposant une symétrie sphérique de $\mathcal{E}(\vec{k})$ dont le minimum est situé au point Γ de la zone de Brillouin, la relation de dispersion prend la forme suivante :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} = \mathcal{E} \quad (\text{III.25})$$

avec \mathcal{E} l'énergie repérée par rapport au minimum de la bande de conduction et m_0^* la masse effective au bas de la bande de conduction qui est indépendante de \mathcal{E} . Cependant, cette relation n'est valable que si \mathcal{E} est faible, ce qui n'est plus le cas pour un semi-conducteur fortement dégénéré comme le $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. Dans ce cas, la prise en compte d'une dépendance en

énergie plus complexe à l'aide d'une fonction $\Theta(\mathcal{E})$ est une solution couramment utilisée [Nag 1980] :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} = \Theta(\mathcal{E}) \quad (\text{III.26})$$

La théorie du transport des charges dans un semi-conducteur définit la masse effective comme un tenseur :

$$\frac{1}{m_{i,j}^*} = \frac{1}{\hbar^2 k_i} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_j} \quad (\text{III.27})$$

où i correspond à la direction du déplacement de l'électron et j à la direction de la force qui lui est imposée. En considérant uniquement la composante du déplacement des électrons suivant le champ électrique et une symétrie sphérique, la masse effective se réduit à un scalaire :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2 k} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k} \quad (\text{III.28})$$

Ici la masse effective prise en compte est la masse effective de conduction, qui est reliée directement à la quantité de mouvement p des électrons [Pisarkiewicz 1990] et non à la courbure de bande, contrairement à la masse effective de courbure m_{cur}^* ($\frac{1}{m_{cur}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}}{dk^2}$). Dans le cas d'une bande de conduction non parabolique, ces deux masses effectives ne sont plus équivalentes et la masse effective de conduction doit être considérée pour traiter le transport des charges.

A partir de l'Equation III.26, et en développant le terme de droite jusqu'au second ordre, soit $\Theta(\mathcal{E}) = \mathcal{E} + \zeta \mathcal{E}^2$, la masse effective définie à l'aide de l'Equation III.28 peut être exprimée en fonction de la densité de porteurs [Pisarkiewicz 1989] :

$$m^* = m_0^* \sqrt{1 + \frac{2\zeta \hbar^2}{m_0^*} (3\pi^2 n_c)^{2/3}} \quad (\text{III.29})$$

Le paramètre ζ est appelé constante de non-parabolicité de la bande de conduction.

En outre, l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F repérée par rapport au bas de la bande de conduction est calculée à l'aide de l'équation suivante dans le cas d'une bande de conduction non parabolique :

$$\mathcal{E}_F = \frac{1}{2\zeta} \left(\sqrt{1 + \frac{2\zeta \hbar^2}{m_0^*} (3\pi^2 n_c)^{2/3}} - 1 \right) \quad (\text{III.30})$$

L'étude de la variation de $m^*(n_c)$ (calculée à partir de l'Equation III.22) permettra de déterminer m_0^* et ζ qui seront à leur tour employés pour calculer \mathcal{E}_F à l'aide de l'Equation III.30.

III.3.2 Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, les mesures optiques de la masse effective et de la mobilité effectuées sur des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ vont être présentées. Dans un second temps, la comparaison de la mobilité optique et de la mobilité Hall permettra une estimation de la diffusion des électrons par les joints de grains et les macles par rapport à celle qui a lieu au sein des cristallites.

III.3.2.a Etude de la constante diélectrique du SnO_2

Les valeurs des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$ sont reportées sur la Figure III.34 pour cinq échantillons ayant différentes densités de porteurs, dont les valeurs sont indiquées dans la légende. Les courbes grises montrent les meilleurs ajustements réalisés à l'aide de l'Equation III.23. Le bon accord entre ces derniers et les spectres expérimentaux montre la validité du modèle de Drude pour décrire le comportement de la constante diélectrique dans le $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Des déviations à faible longueur d'onde sont observables, car les photons de plus haute énergie peuvent induire des transitions électroniques inter-bandes et dans ce cas la constante diélectrique doit être décrite par des oscillateurs de Lorentz. En outre, la méthode de mesure de $\tilde{\epsilon}$ employée souffre d'imprécisions dans le domaine spectral $\lambda < 600 \text{ nm}$ à cause de la diffusion de la lumière par l'échantillon.

Les valeurs de ϵ_∞ , ω_p et $\bar{\tau}$ obtenues pour plusieurs échantillons ont été reportées dans le Tableau III.4 en fonction de la densité de porteurs. Les valeurs de ϵ_∞ sont proches de 4, en bon accord avec celles reportées dans la littérature [Stjerna 1990] pour l'oxyde stannique.

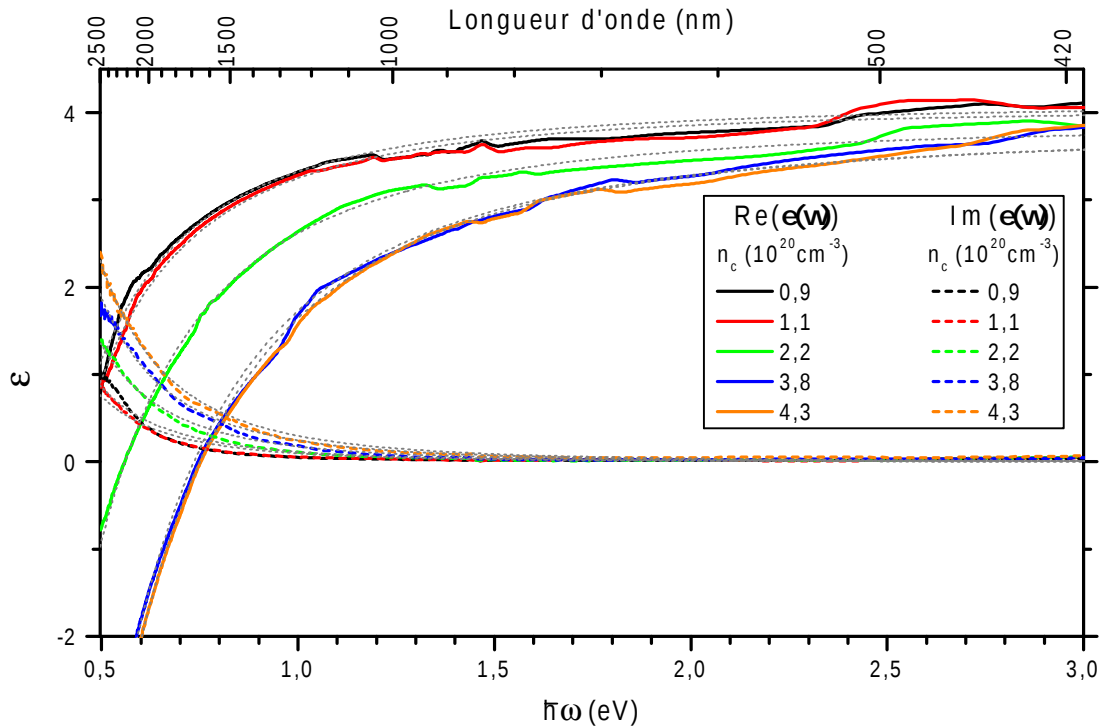


Figure III.34 – Parties réelles (ligne continue) et imaginaires (ligne pointillée) de la constante diélectrique du $\text{SnO}_2\text{:F}$ pour différentes densités de porteurs de charge dont les valeurs sont reportées dans la légende et exprimées en 10^{20} cm^{-3} . Les courbes grises représentent les meilleurs ajustements réalisés en considérant la contribution des porteurs libres (Equation III.23).

n_c (10^{20} cm^{-3})	$\hbar\omega_p$ (eV)	ε_∞	$\bar{\tau}$ (10^{-15} s)	m^* (m_e)
0,2	0,22	4,1	3,9	0,14
0,9	0,44	4,1	4,5	0,16
1,1	0,45	4,1	5,5	0,18
2,2	0,58	3,9	4,7	0,23
3,8	0,74	3,8	5,6	0,25
4,0	0,74	4,0	4,7	0,25
4,2	0,77	4,0	4,8	0,24
4,3	0,77	4,1	4,6	0,24
4,3	0,74	3,9	5,1	0,28
4,3	0,76	3,8	4,8	0,27
4,5	0,75	3,7	5,3	0,29

Tableau III.4 – Valeurs de n_c mesurées par effet Hall, de ω_p , ε_∞ et $\bar{\tau}$ extraites des ajustements de la constante diélectrique ainsi que m^* obtenue à l'aide de l'Equation III.22.

III.3.2.b Non parabolicité de la bande de conduction du $\text{SnO}_2\text{:F}$

L'analyse de $\tilde{\varepsilon}$, combinée à l'Equation III.22, a permis de calculer la masse effective m^* , dont les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau III.4. Celles-ci sont comparables à celles reportées pour de l'oxyde stannique [Sanon 1991]. L'évolution de la masse effective est présentée en fonction de la densité de porteurs sur la Figure III.35. L'augmentation de la masse effective avec la densité de porteurs n_c est le signe que la bande de conduction du $\text{SnO}_2\text{:F}$ est caractérisée par une relation de dispersion non parabolique, comme expliqué précédemment. La Figure III.35 montre également l'ajustement des données à l'aide de l'Equation III.29. Ainsi, m_0^* et ζ ont pu être déterminées, leurs valeurs sont respectivement $0,09 m_e$ et $0,8 \text{ eV}^{-1}$. Ces dernières sont comparables à celles reportées dans la littérature : $0,094 m_e$ et $1,035 \text{ eV}^{-1}$ [Pisarkiewicz 1990].

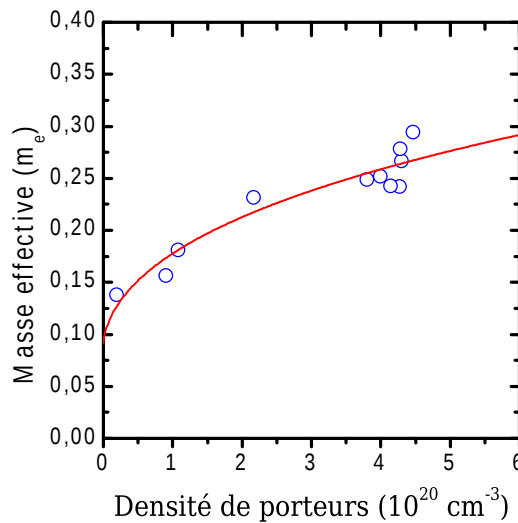


Figure III.35 – Masse effective de conduction en fonction de la densité de porteurs de charge. La courbe représente le meilleur ajustement théorique à l'aide de l'Equation III.29.

Ainsi, dans le cas de l'oxyde stannique dégénéré, la variation de la masse effective avec la densité de porteurs est appréciable et doit être considérée. En effet, m^* varie d'un facteur deux dans la gamme de dopage étudiée.

III.3.2.c Comparaison de la mobilité optique et de la mobilité Hall

Tout comme la masse effective, la mobilité optique μ_{opt} a été calculée à partir des données du Tableau III.4 et de l'Equation III.24. Sur la Figure III.36, les valeurs de μ_{opt} sont comparées à celles de la mobilité Hall μ_H telles qu'obtenues lors des deux premières parties de ce chapitre. L'interprétation de la différence entre μ_{opt} et μ_H découle des Equations III.18 et III.19 page 124.

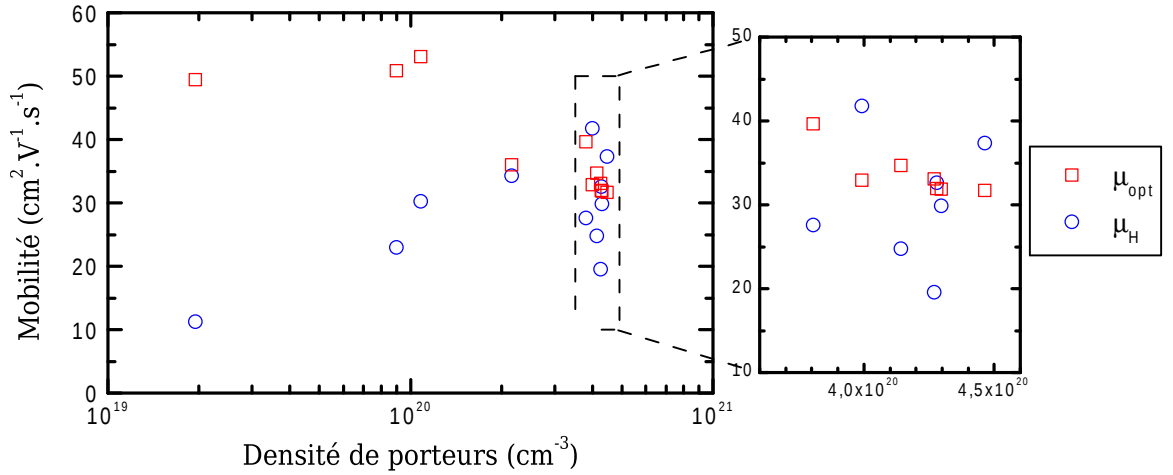


Figure III.36 – Comparaison des valeurs de la mobilité des électrons dans le $\text{SnO}_2\text{:F}$ mesurées par méthode optique et par mesure en courant continu (Van der Pauw et effet Hall).

Pour les échantillons faiblement dopés ($n_c \leq 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), μ_{opt} est significativement plus élevée que μ_H . Ceci indique que les macles ou les joints de grains ont un effet notable sur la diffusion des porteurs, en particulier dans le cas de l'échantillon le plus faiblement dopé.

Le comportement à fort dopage est plus complexe. Pour deux échantillons, $\mu_{opt} < \mu_H$ indique que les valeurs de μ_{opt} ont certainement été sous-estimées par la méthode de mesure optique. En effet, μ_{opt} est par définition toujours censée être supérieure à μ_H d'après les Equations III.18 et III.19. Ces deux échantillons correspondent aux films les plus rugueux, ce qui peut expliquer la limitation de la méthode optique utilisée dans ces deux cas puisque le modèle utilisé ne prend pas en compte la rugosité de surface des films minces.

Pour une densité de porteurs supérieure à $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, plusieurs échantillons présentent des valeurs de μ_{opt} et μ_H proches. Ceci indique (Equation III.19) que le transport électronique est donc limité par la diffusion des porteurs au sein des cristallites.

Cependant, ce comportement n'est pas observé pour tous les échantillons fortement dopés. En particulier, certains échantillons dans la gamme $n_c > 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ présentent une μ_{opt} significativement supérieure à μ_H , ce qui indique que l'effet des joints de grains n'est pas négligeable pour ces échantillons.

A fort dopage, et dans une gamme restreinte de n_c ($2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} < n_c < 4,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), il ne semble pas exister de corrélation entre n_c et le mécanisme de diffusion limitant

(diffusion au sein des cristallites, par les macles, par les joints de grains). Par conséquent, il peut être intéressant d'étudier l'évolution de μ_H en fonction de la tailles des cristallites L_c et la taille des grains L_g . Ces deux dernières grandeurs ont été calculée respectivement à l'aide de la taille de cristallites moyennée suivant les différentes directions analysées $L_c = \langle D_{hkl} \rangle_{hkl}$, et de la taille équivalente des grains $L_g = \mathcal{L}_g^{\text{eq}}$. $\mu_H(L_c)$ et $\mu_H(L_g)$ sont reportées sur la Figure III.37. La densité de porteurs n_c est représentée par une échelle de couleur. Ceci permet de constater que les variations de mobilité dans la gamme de dopage considérée ne sont effectivement pas corrélées avec n_c . La dépendance de μ_H en fonction de $\langle D_{hkl} \rangle_{hkl}$ ou $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$ est donc bien présente. Ces dépendances vont être abordées par la suite.

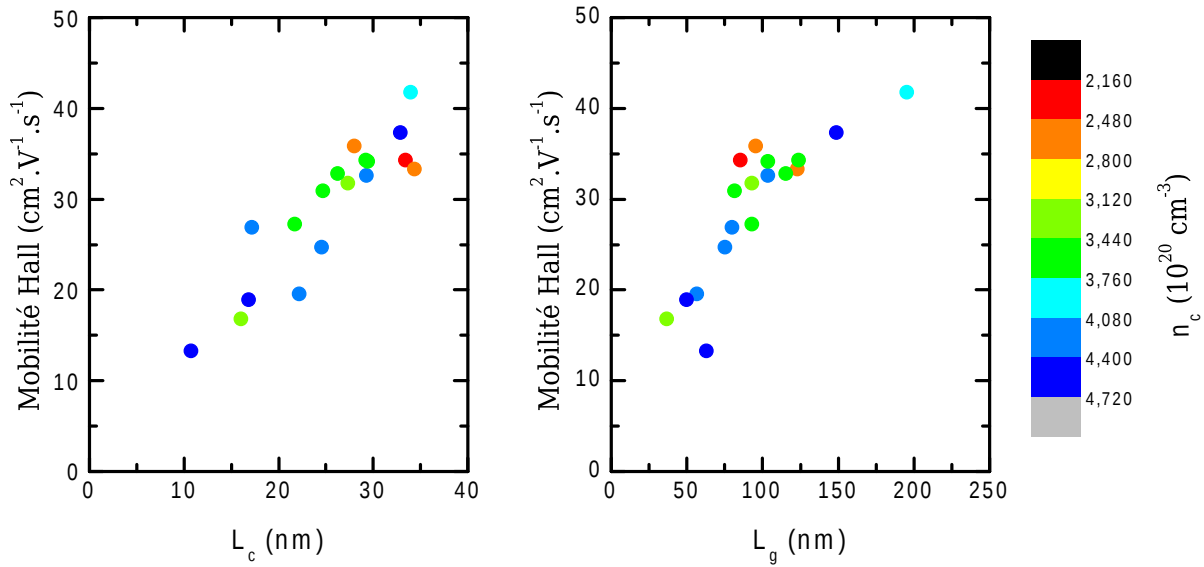


Figure III.37 – Evolution de la mobilité Hall en fonction de la taille moyenne des cristallites ($L_c = \langle D_{hkl} \rangle_{hkl}$) ou de la taille équivalente des grains ($L_g = \mathcal{L}_g^{\text{eq}}$).

La comparaison des mesures optiques et électriques de la mobilité des porteurs de charge dans le $\text{SnO}_2\text{:F}$ a permis d'établir que la diffusion des électrons au niveau des macles ou des joints de grains détériore le transport dans le cas de films faiblement dopés, ou ayant une faible taille moyenne des cristallites $\langle D_{hkl} \rangle_{hkl}$, ou une faible taille équivalente des grains $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$. A l'inverse, la mobilité est limitée par les phénomènes de diffusion au sein des cristallites lorsque le film mince est fortement dopé et présente des tailles $\langle D_{hkl} \rangle_{hkl}$ et $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$ importantes. L'effet de chacune de ces deux contributions (diffusion au sein des cristallites ou diffusion au niveau des défauts à deux dimensions) va maintenant être abordé en détails.

III.3.3 Mécanismes de diffusion limitants

Le comportement à faible densité de porteurs étant clairement identifié, cette partie ne traite que des échantillons fortement dopés. Dans un premier temps, le mécanisme de diffusion majoritaire au sein des cristallites sera identifié puis quantifié (μ_{cr}). Dans un second temps, l'influence des joints de grains (μ_g) puis des macles (μ_m) sera abordée afin d'aboutir au calcul de la mobilité globale μ résultant de l'ensemble des phénomènes de diffusion :

$$\mu^{-1} = \mu_{cr}^{-1} + \mu_g^{-1} + \mu_m^{-1} \quad (\text{III.31})$$

III.3.3.a Mécanismes de diffusion limitants au sein des cristallites

Il est couramment admis que la mobilité des charges au cœur des cristallites d'un oxyde transparent et conducteur est limitée par la présence des impuretés dopantes. Celles-ci peuvent libérer (donneur) ou capturer (accepteur) un ou plusieurs électrons libres. De ce fait, elles présentent une charge électrique et par conséquent, interagissent avec les porteurs via l'interaction coulombienne. La mobilité μ_{ii} est associée à la présence de ces impuretés ionisées. En outre, une partie des impuretés peut rester électriquement neutres, la mobilité μ_{in} leur est associée. Enfin, il faut également considérer les contributions des phonons μ_{ph} afin d'obtenir la mobilité au sein des cristallites μ_{cr} . Comme ces mécanismes de diffusion sont supposés indépendants, ils peuvent être combinés suivant la règle de Matthiessen :

$$\mu_{cr}^{-1} = \mu_{ii}^{-1} + \mu_{in}^{-1} + \mu_{ph}^{-1} \quad (\text{III.32})$$

μ_{ii} Afin de quantifier l'influence de ces impuretés ionisées sur la mobilité des porteurs au sein des cristallites, le calcul de la mobilité μ_{ii} inhérente à la présence de ce type d'impuretés a été effectué. Depuis les premiers travaux de Conwell et Weisskopf [Conwell 1950] puis Brooks et Herring [Brooks 1955], le calcul analytique de la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées a connu de nombreux raffinements permettant de décrire μ_{ii} dans de nombreux matériaux [Ridley 1977] [Chattopadhyay 1981]. Dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré, ayant une bande de conduction non parabolique, la mobilité μ_{ii} s'exprime de la façon suivante [Pisarkiewicz 1989] [Ellmer 2008] :

$$\mu_{ii} = \frac{3(\varepsilon_r \varepsilon_0)^2 h^3}{m^{*2} e^3} \frac{1}{\mathcal{F}} \frac{n_c}{Z_{ii}^2 N_{ii}} \quad (\text{III.33})$$

avec :

$$\mathcal{F} = \left\{ 1 + \frac{4\xi_{np}}{\xi_d} \left(1 - \frac{\xi_{np}}{8} \right) \right\} \times \ln(1 + \xi_d) - \frac{\xi_d}{1 + \xi_d} - 2\xi_{np} \left(1 - \frac{5\xi_{np}}{16} \right)$$

et

$$\xi_d = (3\pi^2)^{1/3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 h^2}{e^2} \frac{n_c^{1/3}}{m^*} \quad \xi_{np} = 1 - \frac{m_0^*}{m^*}$$

où ε_r est la constante diélectrique relative qui vaut 11,63 dans le cas de l'oxyde stannique [Serin 2011]. \mathcal{F} est la fonction d'écrantage qui dépend de deux paramètres ξ_d et ξ_{np} , qui permettent respectivement de prendre en compte la dégénérescence du semi-conducteur et la non parabolicité de la bande de conduction. N_{ii} et Z_{ii} sont respectivement la concentration et la charge des impuretés ionisées.

μ_{in} La contribution des impuretés neutres a été calculée en considérant le modèle d'impuretés hydrogénoïdes à l'aide de la formule suivante [Erginsoy 1950][Ellmer 2008] :

$$\mu_{in} = \frac{\pi^2 m^* e^3}{10 \varepsilon_r \varepsilon_0 h^3 N_N} \quad (\text{III.34})$$

dans laquelle apparaît la densité d'impuretés neutres N_N .

μ_{ph} La diffusion des électrons via les phonons a été estimée à partir des valeurs de mobilité reportées pour des monocristaux d'oxyde stannique ayant une concentration de porteurs très faible ($n_c = 8,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) [Fonstad 1971]. La mobilité de $260 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante est alors limitée par les phonons.

Dans le but de déterminer la densité d'impuretés ionisées, la concentration du fluor N_F dans un échantillon standard (dont les conditions d'élaborations sont regroupées dans le Tableau III.1 page 90) a été mesurée par quantification de l'émission de rayon gamma induite par un bombardement de protons [Ferrer 2011] (PIGE proton induced gamma-ray emission).

La valeur obtenue de $N_F = 14,0 \pm 2,3 \cdot 10^{20} \text{ atomes.cm}^{-3}$ diffère significativement de la densité de porteurs mesurée par effet Hall ($n_c = 4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Soit une partie des électrons libérés par le fluor a été capturée par des accepteurs (dont la densité est N_A). Soit seule une partie des atomes de fluor ont effectivement fourni un électron libre, la partie de fluor restante correspond alors à des impuretés neutres (dont la densité est N_N).

Les deux cas extrêmes vont être étudiés :

Hypothèse I : Toute la différence entre N_F et n_c est attribuée à la présence d'accepteurs, dans ce cas : $N_N = 0$.

Hypothèse II : Toute la différence entre N_F et n_c est attribuée à la présence d'impuretés neutres, dans ce cas : $N_A = 0$.

En supposant que les accepteurs ne capturent qu'un seul électron et que les impuretés donneuses d'électrons autres que le fluor sont en nombre négligeable, la conservation de la charge électrique se traduit par l'équation suivante :

$$N_F - N_N = n_c + N_A + n_t \quad (\text{III.35})$$

où n_t est la densité d'électrons piégés au niveau des joints de grains. Cette dernière peut être négligée dans un premier temps pour les échantillons fortement dopés (voir page 135). La densité d'impuretés ionisées est alors :

$$N_{ii} = N_A + N_F - N_N \quad (\text{III.36})$$

Les résultats découlants des deux hypothèses formulées précédemment sont synthétisées dans le Tableau III.5.

Hypothèse	N_A – (10^{20} cm^{-3}) –	N_N	μ_{ii}	μ_{in} – ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) –	μ_{ph}	μ_{cr}
I : $N_N = 0$	9,9	0	53	∞	260	44
II : $N_A = 0$	0	9,9	300	0,33	260	0,33
Equation	III.35	III.35	III.33	III.34		III.32

Tableau III.5 – Calcul de la mobilité au sein des cristallites suivant deux hypothèses à partir des valeurs de $n_c = 4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ mesurée par effet Hall et $N_F = 14,0 \cdot 10^{20} \text{ atome.cm}^{-3}$ obtenue par PIGE.

L'hypothèse I, selon laquelle la différence entre N_F et n_c est due à la capture d'électrons libres par des accepteurs, conduit à une valeur de μ_{cr} de $44 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En considérant l'incertitude sur N_F , cette dernière est comprise entre 37 et $53 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les valeurs de $\mu_{opt} \simeq 30 - 40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure III.36 page 129) et en excellent accord avec les valeurs expérimentales de la mobilité Hall les plus élevées : $\mu_H \simeq 42 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'hypothèse II, qui attribue la différence entre N_F et n_c à une ionisation partielle du fluor, aboutit à $\mu_{cr} = 0,33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est incompatible avec les valeurs de mobilité mesurées expérimentalement, puisque dans ce cas μ_{cr} différerait significativement de μ_{opt} et serait inférieure à μ_H .

Cependant, il faut noter que le mauvais accord de μ_{cr} obtenu avec la seconde hypothèse pourrait être dû au fait que l'incorporation du fluor comme impureté ne soit pas décrite par le modèle hydrogéoïde ou qu'une partie du fluor se soit ségréguée au niveau des joints de grains. Dans ces conditions, il est alors difficile d'éliminer l'une ou l'autre des hypothèses en se basant uniquement sur les calculs précédents. Une mesure précise du taux de compensation dans le $\text{SnO}_2\text{:F}$ est donc requise afin de trancher la question. En outre, comme les valeurs de μ_{cr} obtenues avec la première hypothèse présentent un accord raisonnable avec les valeurs expérimentales, ces valeurs de μ_{cr} seront retenues dans la suite de cette analyse.

Afin d'identifier plus précisément le mécanisme de diffusion dominant au sein des cristallites, l'étude du spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique $\Im(\tilde{\epsilon}(\omega))$ a été approfondie.

A l'aide du modèle quantique des électrons libres, Von Baltz *et al.* [von Baltz 1972] ont montré que dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré, le spectre de $\Im(\tilde{\epsilon})$ peut être décrit convenablement par le modèle classique de Drude tant que $\hbar\omega < \mathcal{E}_F$. En revanche, lorsque les photons ont une énergie supérieure à l'énergie de Fermi, le modèle quantique doit être employé. Dans ce domaine de plus haute énergie, la variation de $\Im(\tilde{\epsilon}(\omega))$ dépend du mécanisme de diffusion.

Si de plus, les conditions expérimentales sont telles que $\omega^2\tau^2 \gg 1$, alors on obtient les comportements suivants pour $\Im(\tilde{\epsilon}(\omega))$ [Belgacem 1990] :

- Si $\hbar\omega \ll \mathcal{E}_F$, alors $\Im(\tilde{\epsilon}(\omega)) \propto \omega^{-3}$ conformément au modèle de Drude (Equation III.21 page 125)
- Si $\hbar\omega \geq \mathcal{E}_F$, alors $\Im(\tilde{\epsilon}(\omega)) \propto$
 - $\omega^{-5/2}$ lors d'une diffusion des porteurs par les phonons accoustiques
 - $\omega^{-7/2}$ lors d'une diffusion des porteurs par les phonons optiques
 - $\omega^{-9/2}$ lors d'une diffusion des porteurs par les impuretés ionisées.

Dans la gamme de fréquences étudiées et avec $\tau \simeq 5 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ (voir Tableau III.4), on obtient $\omega^2\tau^2 > 14$. Ainsi, la condition $\omega^2\tau^2 \gg 1$ est vérifiée sur tout le spectre expérimental présenté Figure III.38 où l'évolution de $\Im(\tilde{\epsilon})$ est tracée en fonction de $\hbar\omega$ pour deux échantillons fortement dopés. L'énergie de Fermi, calculée à l'aide de l'Equation III.30 page 126, est indiquée par une flèche.

Comme évoqué précédemment, la partie $\hbar\omega \ll \mathcal{E}_F$ est décrite par la théorie classique, caractérisée par une variation $\propto \omega^{-3}$. Lorsque $\hbar\omega > \mathcal{E}_F$, $\Im(\tilde{\epsilon}(\omega)) \propto \omega^{-9/2}$ montre que la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées est le mécanisme dominant au sein des cristallites.

Cette tendance est observable pour la majorité des films, puisque sur les huit échantillons de fort dopage analysés, cinq présentent un comportement en $\omega^{-9/2}$, deux présentent un comportement en $\omega^{-8/2}$ et un présente un comportement en $\omega^{-7/2}$. Les déviations observées sont attribuables à l'imprécision de la mesure pour des faibles valeurs de $\Im(\tilde{\epsilon}(\omega))$.

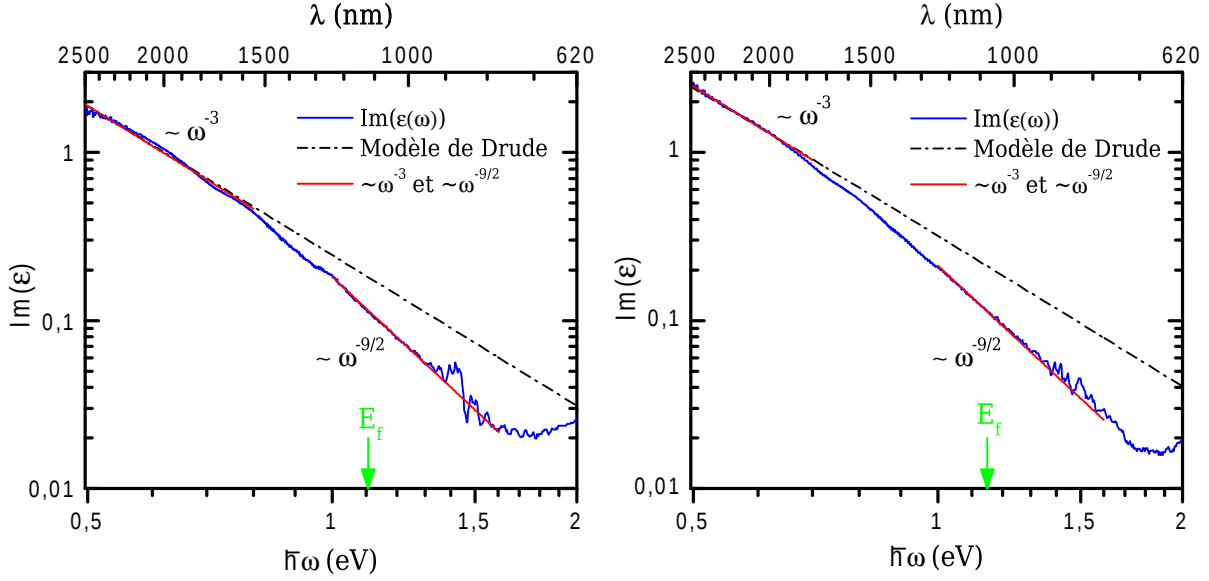


Figure III.38 – Spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique de films de $\text{SnO}_2\text{:F}$ fortement dopés (gauche $n_c = 3,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et droite $4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). La courbe noire en pointillé montre le spectre obtenu en ajustant les parties réelle et imaginaire de $\tilde{\epsilon}$ tel que présenté sur la Figure III.34 page 127.

Cette étude du transport électronique au sein des cristallites confirme que la mobilité des porteurs est limitée par la diffusion due aux impuretés ionisées lorsque le dopage est important. Cette limite est effectivement atteinte lorsque le film mince présente une bonne qualité cristalline, c'est-à-dire lorsque la taille de cristallites et la taille de grains sont importantes (Figure III.37 page 130).

III.3.3.b Diffusion des électrons par les joints de grains

Afin de compléter l'étude du transport électronique dans les couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$, la diffusion par les joints de grains va être abordée. Comme précédemment, la discussion est focalisée sur les échantillons fortement dopés ($n_c > 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), dans le but de comprendre la dispersion des valeurs de μ_H qui existe pour ces concentrations de porteurs.

Le phénomène de diffusion des porteurs considéré a été expliqué par Seto [Seto 1975]. Un joint de grain est caractérisé par une densité surfacique de pièges électroniques Q_t . Ces pièges sont attribués aux liaisons pendantes des ions situés sur les bords des grains. Ceux-ci peuvent capturer des électrons libres situés à proximité du joint. Il se forme une barrière de potentiel due à l'accumulation des charges au niveau du joint jusqu'à saturation de ce dernier (ou déplétion totale de la cristallite dans le cas de semi-conducteurs faiblement dopés). Ce phénomène est illustré sur la Figure III.39. Les porteurs peuvent franchir cette barrière soit par effet tunnel soit par émission thermo-ionique.

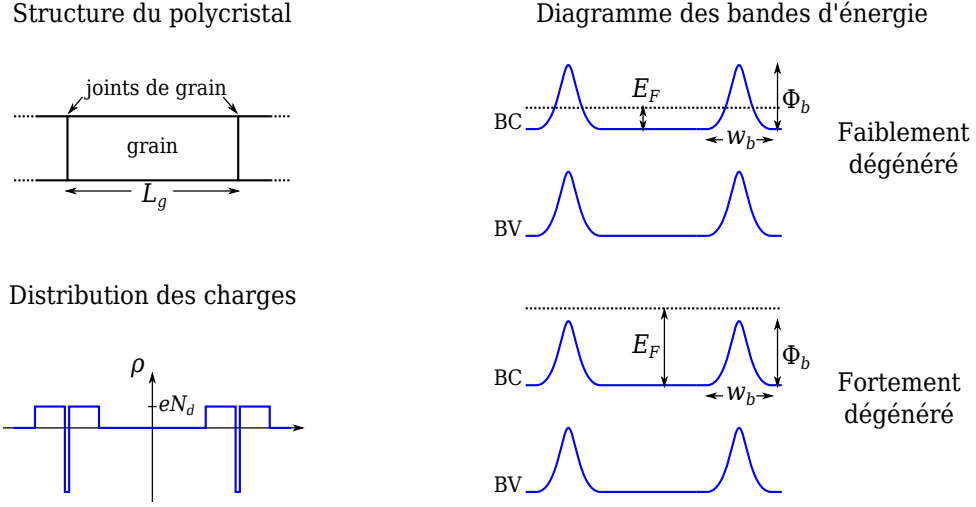


Figure III.39 – Représentation du piégeage des porteurs au niveau des joints de grains et de la courbure des bandes induites par ce phénomène (adapté de [Seto 1975] et [Baccarani 1978]).

En ce qui concerne les échantillons étudiés, le matériau est fortement dégénéré et l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F peut être supérieure à l'énergie potentielle de la barrière Φ_b . La mobilité associée à la présence des joints de grains se calcule alors à l'aide de la formule suivante [Prins 1998], [Lipperheide 2001] :

$$\mu_g = \gamma_{\text{eff}} \frac{4\pi m^* e}{h^3} \frac{l}{l + \frac{3}{4}w_b} \frac{L_g}{n_c} k_B T \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{(\Phi_b - \mathcal{E}_F)}{k_B T} \right) \right] \quad (\text{III.37})$$

où :

γ_{eff} est un facteur correctif qui varie entre 0 et 1.

L_g est la distance entre deux joints de grains successifs dans le plan du film.

l est le libre parcours moyen des porteurs au sein des cristallites.

w_b est la largeur de la barrière de potentiel aux joints de grains.

Φ_b est la hauteur de la barrière de potentiel aux joints de grains.

Ces termes vont maintenant être détaillés.

Le coefficient γ_{eff} permet de prendre en compte l'inhomogénéité de la densité de courant au sein du matériau qui réduit la section effective de conduction. Ce phénomène est attribué à la distribution de taille des grains et aux variations de la composition des joints de grain. Ce facteur est d'autant plus élevé que le matériau est dégénéré, dans notre cas une valeur supérieure à 10^{-2} est attendue [Prins 1998].

L_g a été évaluée à l'aide de la taille équivalente des grains $\mathcal{L}_g^{\text{eq}}$ déterminée à partir d'observations par MEB (Figure III.6 page 96). Dans ce cas, le coefficient γ_{eff} permet aussi de prendre en compte le fait que la taille des grains mesurée en surface est plus importante que leur taille moyennée dans tout le volume du film, car la taille équivalente des grains augmente avec l'épaisseur du dépôt (Figure III.23 page 111).

Le libre parcours moyen des électrons l peut être défini à l'aide de $l = \bar{v}\bar{c}^*$, où \bar{c}^* est la vitesse moyenne effective des porteurs. Pour un matériau dégénéré, cette dernière est estimée à l'aide de la vitesse de Fermi ($\sqrt{2E_F/m^*}$), de ce fait, $l = \frac{\mu_{cr}}{e} \sqrt{2m^*E_F}$.

Enfin, si l'on admet que les zones au voisinage des joints de grains sont déplétées, w_b et Φ_b peuvent être obtenues à l'aide des expressions suivantes (sous réserve que $w_b < L_g$) [Seto 1975] :

$$w_b = \frac{Q_t}{N_d} \quad \Phi_b = \frac{e^2 Q_t^2}{8\varepsilon_r \varepsilon_0 N_d} \quad (\text{III.38})$$

avec N_d la densité totale d'électrons libérés par les impuretés ($N_d = n_c + n_t$) et n_t la densité de porteurs piégés par les joints de grain, définit pour un arrangement cubique de grains par :

$$n_t = \frac{3Q_t}{L_g} \quad (\text{III.39})$$

avec Q_t la densité surfacique de pièges au niveau des joints de grains. Cette dernière varie typiquement entre $1,5$ et $30 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour les oxydes transparents conducteurs les plus étudiés (In_2O_3 , ZnO , SnO_2). Elle dépend du matériau, du procédé d'élaboration et du dopage. Dans le cas du $\text{SnO}_2\text{:F}$ élaboré par pyrolyse d'aérosol, une densité $Q_t = 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ a été mesurée [Bruneaux 1991].

L'application numérique de l'Equation III.37 dans la gamme de dopage considérée permet d'obtenir la relation suivante :

$$\mu_g \simeq 5,8 \gamma_{\text{eff}} L_g \times n_c^{-1/4} \quad (\text{III.40})$$

Le coefficient numérique de 5,8 est donné en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3/4}$. μ_g est ainsi obtenue en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, lorsque L_g est exprimée en nm et n_c en nm^{-3} .

III.3.3.c Diffusion par les macles

Le transport des électrons dans un semi-conducteur fortement dégénéré étant similaire à celui qui se produit dans un métal, l'influence des défauts plans tels que les macles a été évaluée à l'aide de résultats obtenus pour les métaux. Lorsque la distance moyenne entre deux défauts plans consécutifs L_c est connue, il est possible de calculer la mobilité électronique associée à ce type de défaut μ_m [Brown 1967] :

$$\mu_m = \frac{e}{\pi \hbar} \frac{L_c}{n_c} \int_0^{k_F} \frac{k}{r(k)} dk \quad (\text{III.41})$$

où $r(k)$ est la probabilité de diffuser un électron ayant un vecteur d'onde k et k_F est le vecteur d'onde de Fermi.

En supposant que r est indépendant de k , l'Equation III.41 conduit à l'expression suivante :

$$\mu_m = \frac{e}{\pi \hbar} \frac{L_c}{n_c} \frac{k_F^2}{2r} \quad (\text{III.42})$$

Le vecteur d'onde de Fermi peut être exprimé en fonction de la densité de porteurs pour une bande de conduction non parabolique à l'aide des Equations III.26 et III.30 page 126.

De plus, une valeur de $r = 0,5$ reportée dans le cas de l'oxyde stannique [Messad 1993] a été utilisée lors du calcul de μ_m .

Ainsi la mobilité associée aux macles peut s'exprimer sous la forme :

$$\mu_m \simeq 7,4 L_c \times n_c^{-1/3} \quad (\text{III.43})$$

Le coefficient numérique est donné en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}.\text{nm}^{-1}$, ce qui permet, comme précédemment, d'obtenir μ_m en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, lorsque L_c est exprimée en nm et n_c en nm^{-3} .

Enfin, il faut préciser que L_c a été calculée en prenant la moyenne des tailles des cristallites obtenues suivant les six directions considérées $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, $\langle 310 \rangle$ et $\langle 301 \rangle$, soit : $L_c = \langle D_{hkl} \rangle_{hkl}$.

Ainsi, les différentes contributions théoriques du cœur des cristallites, des joints de grains et des macles sont connues. La fin de cette étude va consister à évaluer la mobilité globale et essayer de décrire les résultats expérimentaux obtenus.

III.3.3.d Mobilité globale des électrons dans les films minces de $\text{SnO}_2:\text{F}$

Maintenant que l'effet des différents mécanismes de diffusion des porteurs sont connus, la mobilité globale de l'échantillon μ peut être calculée à l'aide des Equations III.19, III.32, III.40 et III.43 qui conduisent aux expressions suivantes :

$$\mu^{-1} = \mu_{cr}^{-1} + \mu_g^{-1} + \mu_m^{-1} \quad (\text{III.44})$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad \mu_{cr} &\in [37; 53] \\ \mu_g &\simeq 5,8 \gamma_{\text{eff}} L_g \times n_c^{-1/4} \\ \mu_m &\simeq 7,4 L_c \times n_c^{-1/3} \end{aligned}$$

γ_{eff} est le seul paramètre inconnu de ce jeu de relations. La valeur de ce coefficient correctif comprise entre 10^{-2} et 1 a été ajustée (de manière unique), de sorte que la mobilité globale calculée μ rende compte des valeurs expérimentales de μ_H mesurées par effet Hall. La valeur de μ_{cr} a également été ajustée dans la gamme d'incertitude calculée précédemment ($37 \leq \mu_{cr} \leq 53$) en supposant que celle-ci varie peu d'un échantillon à l'autre car la gamme de dopage prise en compte est étroite ($n_c \simeq 2 - 4,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et par conséquent peut être considérée comme constante.

Le meilleur ajustement est représenté sur la Figure III.40. Comme $\mu_g \propto L_g n_c^{-1/4}$ et $\mu_m \propto L_c n_c^{-1/3}$, les valeurs de la mobilité globale calculée μ sont représentées par une échelle de couleur dans le plan ($L_g n_c^{-1/4}; L_c n_c^{-1/3}$). Les points expérimentaux sont matérialisés par des cercles dont la couleur indique la valeur de la mobilité Hall μ_H mesurée.

Afin de faciliter la visualisation, la mobilité calculée μ pour chaque échantillon a été tracée en fonction de la valeur expérimentale de la mobilité Hall μ_H sur la Figure III.41a. Le comportement général des points expérimentaux est donc bien décrit par l'ajustement réalisé, comme en témoigne le comportement $y = x$ des points reportés sur la Figure III.41a.

L'influence relative des trois mécanismes de diffusion associés aux mobilités μ_{cr} , μ_g et μ_m est également représentée sur la Figure III.40. Cette grandeur est définie comme étant le rapport $\frac{\mu}{\mu_i}$ pour le $i^{\text{ème}}$ mécanisme de diffusion. Le mécanisme qui a la plus grande influence est celui qui limite la mobilité des porteurs dans le matériau. Pour l'échantillon A, l'influence des joints de grains est le mécanisme de diffusion. En revanche, la mobilité

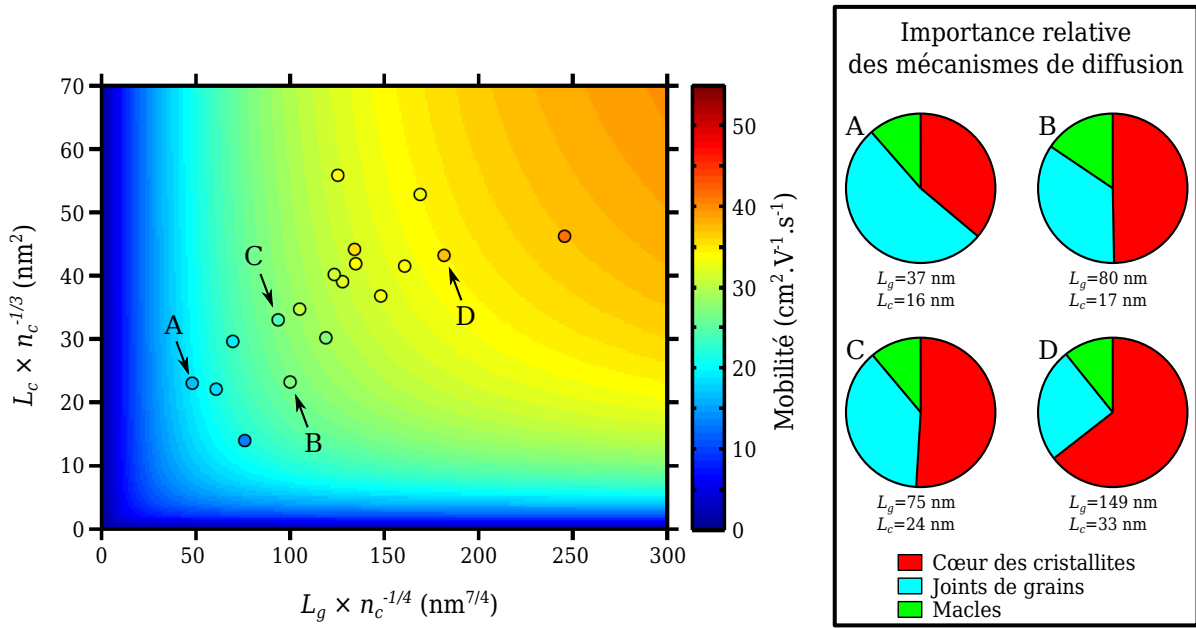


Figure III.40 – *Partie gauche : Mobilité des porteurs dans l'oxyde stannique fortement dopé ($n_c \simeq 2 - 4,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) calculée à l'aide de l'Equation III.44 ($\gamma_{\text{eff}} = 0,13$ et $\mu_{cr} = 53 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et valeurs expérimentales mesurées par effet Hall représentées par des cercles.*

Partie droite : analyse de la répartition relative des trois mécanismes de diffusion pour quatre échantillons indiqués sur la partie gauche de la figure.

est principalement limitée par la diffusion des porteurs au sein des cristallites dans le cas de l'échantillon D. Cet échantillon présente une taille équivalente des grains et une taille moyenne des cristallites importante, ce qui limite les effets dus aux joints de grains et aux macles.

Pour les quatre échantillons analysés, l'influence des macles est faible et les deux effets majeurs sont ceux associés à la diffusion des électrons au niveau des joints de grains ou au cœur des cristallites.

Afin de comparer ces deux effets, il convient de représenter les résultats dans un graphique simple en corrigeant l'effet des macles tel que le montre la Figure III.41b. Sur celle-ci, les droites vertes et violettes représentent respectivement les contributions des joints de grains et du cœur des cristallites. La courbe bleue correspond à la mobilité résultante de ces deux effets, tandis que les valeurs expérimentales de la mobilité Hall corrigées de l'effet des macles sont matérialisées en rouge. Dans la gamme de points expérimentaux reportés sur la Figure III.41b, les échantillons qui ont les valeurs de $L_g n_c^{-1/4}$ les plus faibles ont une mobilité limitée par les joints de grains, car $\mu_g < \mu_{cr}$. Au contraire, les échantillons qui correspondent aux valeurs de $L_g n_c^{-1/4}$ élevées ont une mobilité limitée par la diffusion des porteurs au sein des cristallites, car $\mu_g \gg \mu_{cr}$.

Dans le cas de couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ fortement dopées ($n_c > 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), les défauts étendus et principalement les joints de grains peuvent réduire la mobilité des porteurs dans l'oxyde stannique lorsque le film est de faible qualité cristalline, c'est-à-dire que celui-ci est formé de petits grains. Cependant, dans le cas des films destinés à être intégrés dans les cellules solaires à colorant (conditions de dépôt optimales et épaisseur du film supérieure à 300 nm), les impuretés introduites intentionnellement lors du dopage constituent la principale source de limitation du transport électronique dans le matériau.

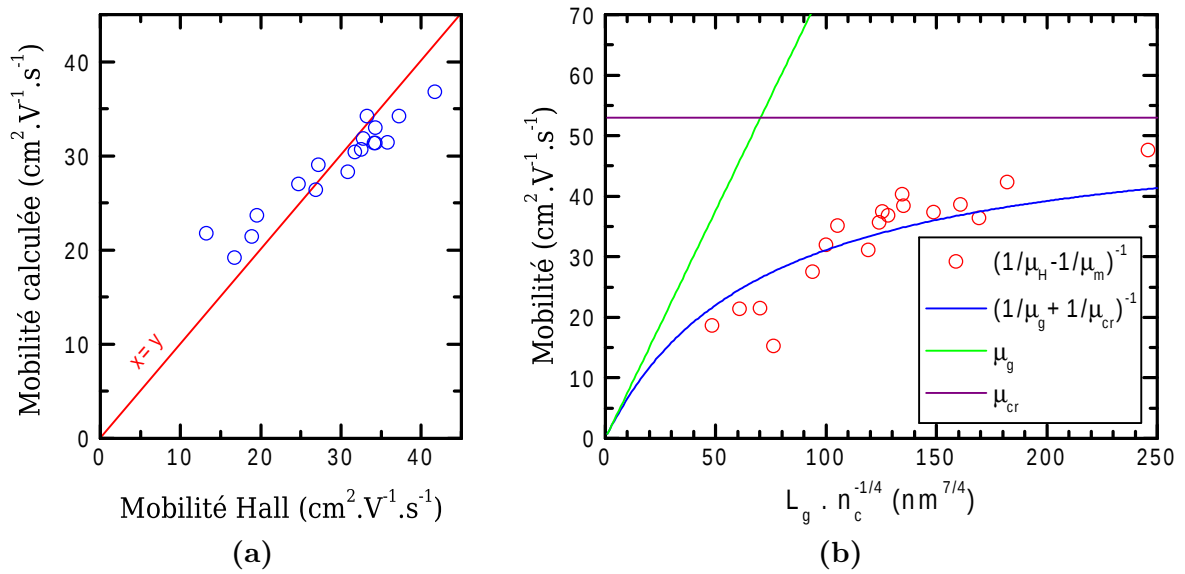


Figure III.41 – (a) Mobilité calculée à l'aide de l'Equation III.44 ($\gamma_{\text{eff}} = 0,13$ et $\mu_{cr} = 53 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction de la mobilité mesurée par effet Hall. (b) Mobilité des porteurs dans l'oxyde stannique fortement dopé. Le graphique illustre l'effet des joints de grains sur la mobilité Hall du film. Les valeurs expérimentales sont corrigées de l'effet des macles afin de permettre une représentation simple.

Par exemple, l'échantillon D de la Figure III.40 correspond au film mince de 440 nm d'épaisseur étudié tout au long de la seconde partie de ce chapitre. On peut constater que cette couche mince présente des figures de mérite élevées et une faible résistance carré (Tableau III.3), ce qui la rend particulièrement bien adaptée à la réalisation de contacts situés en face avant des cellules solaires à colorant. Comme montré sur la Figure III.40, la mobilité des porteurs dans cet échantillon est limitée par leur mobilité au sein des cristallites.

De façon plus générale, les couches minces qui seront par la suite intégrées dans les cellules solaires dans le cadre du présent travail ont un transport électronique limité essentiellement par la diffusion au sein des cristallites, due notamment à la forte concentration d'impuretés dopantes.

Ainsi, il apparaît que l'obtention d'une couche mince de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ possédant les propriétés de transparence optique et de conduction électrique requises nécessite la maîtrise de la composition chimique, afin d'obtenir un dopage efficace sans compromettre le transport des charges au sein des cristallites. En outre, elle nécessite également le contrôle de la croissance des grains de manière à limiter la densité des joints qui les séparent et qui peuvent perturber le transport électronique dans les cas défavorables.

III.4 Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'étude des couches minces d'oxyde stannique élaborées par pyrolyse d'aérosol.

Dans un premier temps, l'étude paramétrique du dépôt par pyrolyse a permis de définir les conditions favorables à la synthèse de films à la fois transparents et bon conducteurs électriques. Par la suite, un compromis adapté aux cellules solaires entre la transparence et la résistance carrée a été déterminé grâce à la caractérisation de films de différentes épaisseurs.

En outre, les mécanismes de croissance du film polycristallin ont été identifiés. Il s'agit notamment de la croissance sélective de grains. Il a été montré que ce mécanisme résulte de l'anisotropie de la vitesse de croissance des grains, qui peut être modélisée grâce à des considérations thermodynamiques.

Enfin, le transport des charges dans le $\text{SnO}_2\text{:F}$ a fait l'objet d'une étude détaillée. Il s'avère que la mobilité des électrons est limitée par les joints de grains lorsque la densité de porteurs est faible. Pour les couches fortement dopées, la limitation du transport causée par les joints de grains est observée lorsque la taille des grains est faible. Au contraire, lorsque cette dernière est élevée, le transport est limité par les impuretés introduites lors du dopage. Ceci montre l'importance de contrôler la croissance des grains lors du dépôt afin d'obtenir des grains suffisamment gros pour ne pas réduire le transport des charges.

Ce matériau constituera la face avant des cellules solaires à colorant où il fait office de contact électrique. En outre, ces couches minces vont être utilisées comme substrat pour la croissance des nanofils et des nanostructures de ZnO . La maîtrise de la morphologie de surface du substrat est un point essentiel lors de la réalisation de nanostructures qui va être abordée dans le prochain chapitre. Les connaissances acquises lors de cette étude préliminaire de la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ vont donc être mises à profit lors de la suite de ce travail pour contrôler les caractéristiques de surface du substrat et pour la réalisation de contacts électriques transparents performants.

CHAPITRE IV

Nanostructures d'oxyde de zinc

Sommaire

IV.1 Elaboration par MOCVD de nanofils de ZnO	142
IV.1.1 Etude paramétrique du dépôt MOCVD	142
IV.1.2 Nucléation et croissance du ZnO sur différents substrats	148
IV.1.3 Influence de la chimie de surface de l'oxyde stannique sur le dépôt de nanofils de ZnO	154
IV.2 Elaboration par CBD de nanofils ou nanoparticules de ZnO	161
IV.2.1 Nanofils élaborés par CBD	161
IV.2.2 Nanoparticules de ZnO élaborées par CBD	163
IV.3 Structures composites nanofils / nanoparticules	165
IV.3.1 Composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD	165
IV.3.2 Composites nanofils CBD / nanoparticules CBD	167
IV.4 Conclusion	168

L'élaboration et la caractérisation de l'oxyde de zinc sous forme nanostructurée vont être abordées durant ce chapitre. Celui-ci est principalement focalisé sur le dépôt de nanofils par MOCVD. Ensuite, les nanofils obtenus par dépôt en solution sont étudiés à titre comparatif. Enfin, la réalisation de structures composites formées par des nanofils et des nanoparticules est présentée. Tous ces matériaux, déposés sur un substrat transparent et conducteur de $\text{SnO}_2\text{:F}$, seront par la suite introduits dans des cellules solaires à colorant dont l'étude fera l'objet du chapitre suivant.

IV.1 Elaboration par MOCVD de nanofils de ZnO

Cette première partie est consacrée à l'élaboration de nanofils de ZnO à l'aide du réacteur de MOCVD dont la présentation a été faite au Chapitre II. En premier lieu, l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie du dépôt sera étudiée. Le but est d'élaborer des structures adaptées aux cellules solaires à colorant, qui requièrent notamment un matériau ayant une surface spécifique importante. En second lieu, les mécanismes de nucléation et de croissance des nanofils seront abordés à travers le dépôt de ZnO sur des substrats de différentes natures. Enfin, la croissance sur les substrats de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sera étudiée plus spécifiquement, dans le but de contrôler la densité de nanofils de ZnO déposés.

IV.1.1 Etude paramétrique du dépôt MOCVD

Cette étude a été réalisée principalement sur des substrats de $\text{SnO}_2\text{:F}$, puisque ces derniers sont bien adaptés à la réalisation de cellules solaires. L'utilisation de ces substrats donne lieu à la formation de nanofils de ZnO dans la plupart des conditions de dépôts testées. En outre, des substrats de silicium monocristallin (présentant une couche d'oxyde natif) ont également été employés, car le dépôt de ZnO s'effectue alors sous forme de couche mince dont la caractérisation est plus aisée.

Les paramètres utilisés de manière standard sont regroupés dans le Tableau IV.1, qui présente également les gammes de variations des paramètres étudiés.

Paramètres	Valeur standard	Gamme étudiée
Substrat	$\text{SnO}_2\text{:F}$	
Pression	333 Pa	
Temps d'ouverture de l'injecteur	$2 \cdot 10^{-3}$ s	
Fréquence d'ouverture de l'injecteur	1 Hz	
Température du substrat	400 °C	320–480 °C
Taux d' O_2 dans le gaz porteur	0 % O_2	0–40 % O_2
[acétylacétonate de zinc]	$37,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$	$8 \cdot 10^{-3}$ – $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

Tableau IV.1 – Paramètres expérimentaux utilisés par défaut pour l'élaboration par MOCVD de nanofils de ZnO en vue de la réalisation de cellules solaires et gamme de variation réalisée dans le cadre de cette étude paramétrique.

IV.1.1.a Effet de la température d'élaboration

L'influence de la température a, tout d'abord, été observée en effectuant des dépôts sur des substrats de silicium monocristallins afin d'obtenir des films minces continus dont l'épaisseur est facilement mesurable par MEB ou ellipsométrie. La Figure IV.1 présente la vitesse de croissance de ces films en fonction de l'inverse de la température.

La courbe obtenue permet d'identifier les trois régimes de dépôts notés I, II et III que l'on observe généralement dans le cas de dépôts chimiques à partir d'une phase vapeur :

- Le régime I correspond aux faibles températures (<390–395 °C). Dans cette gamme de températures, les réactions chimiques à la surface du film sont thermiquement

activées. Il est donc possible d'observer une loi d'Arrhenius (Equation III.1 page 90) avec une énergie d'activation de 1,1 eV déterminée par ajustement exponentiel. Cette dernière est significativement plus élevée que dans le cas d'utilisation de diethylzinc comme précurseur (0,41 eV) [Bang 2003].

- Le régime II se produit aux températures intermédiaires (390–435 °C), lorsque la cinétique de transport des réactifs gazeux arrivant à la surface du dépôt devient inférieure à la cinétique de réaction en surface du film. La diffusion des précurseurs au travers de la couche limite est alors l'étape limitant la vitesse de croissance de la couche. Le coefficient de diffusion des espèces gazeuses au travers de la couche limite est proportionnel à $T^{3/2} \times P^{-1}$. Ainsi la vitesse de dépôt croît avec la température, bien que la variation de celle-ci reste limitée, comme le montre la régression de type $AT^{3/2}$ (A étant une constante) effectuée dans cette zone, qui est illustrée sur la Figure IV.1 par la courbe rouge de la zone II.
- Le régime III est caractérisé par une chute de la vitesse de dépôt avec la température au-delà de 435 °C. Ce comportement est attribuable à deux phénomènes. Le premier est la désorption des précurseurs de la surface du film qui est favorisée par l'augmentation de la température. Dans ce cas, les précurseurs sont relâchés dans la phase gazeuse et ne participent pas à la formation du film. Le second est la réaction des précurseurs en phase gazeuse : lorsque la température est suffisamment élevée, les réactions en phase homogène (qui ont des énergies d'activation plus élevées que celles en phase hétérogène) consomment les précurseurs avant qu'ils n'atteignent la surface du film.

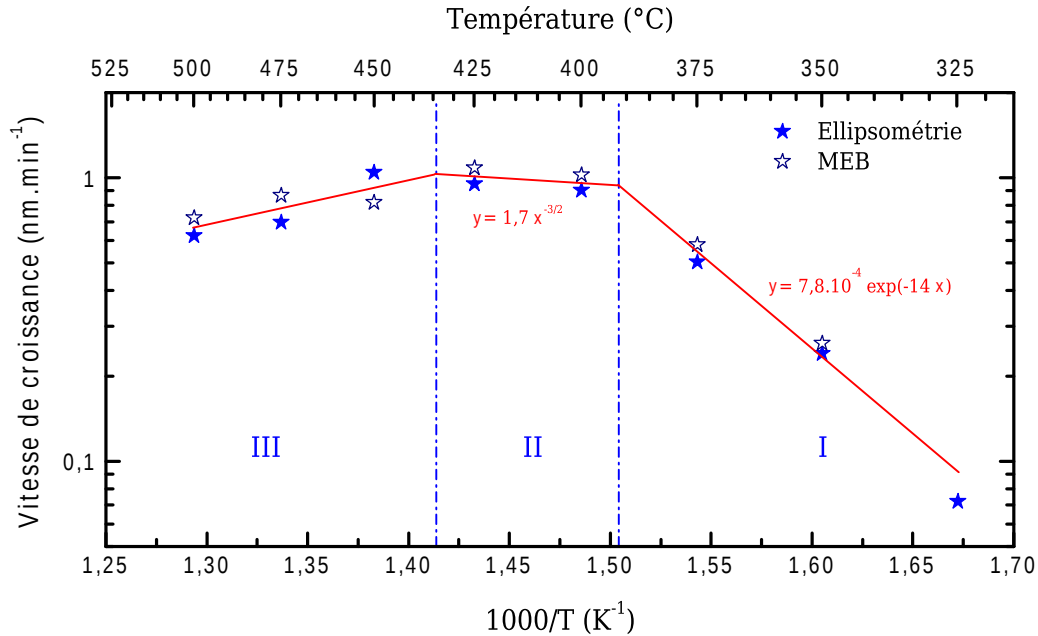


Figure IV.1 – Evolution de la vitesse de croissance d'une couche mince de ZnO déposée par MOCVD présentée dans un diagramme d'Arrhenius. (Substrat : silicium ; 36% O₂ ; [acétylacétonate de zinc] = $25 \cdot 10^{-3}$ mol.ℓ⁻¹ ; 5000 injections de précurseur).

L'effet de la température sur la morphologie du dépôt de nanofils de ZnO est observable sur la Figure IV.2. Ceux-ci ont été déposés sur des substrats de SnO₂:F afin de promouvoir la croissance sous forme de fils. Conformément aux résultats précédents, une température de 320 °C n'est pas suffisante pour activer la formation du ZnO à partir du précurseur

utilisé. Dans ce cas, seul le substrat de $\text{SnO}_2\text{:F}$ est visible sur les observations par MEB. Pour des températures supérieures ou égales à 360°C , des nanofils de ZnO peuvent être observés. A 360°C , la quantité de ZnO déposée est significativement plus faible qu'à 400°C en accord avec les résultats de la Figure IV.1.

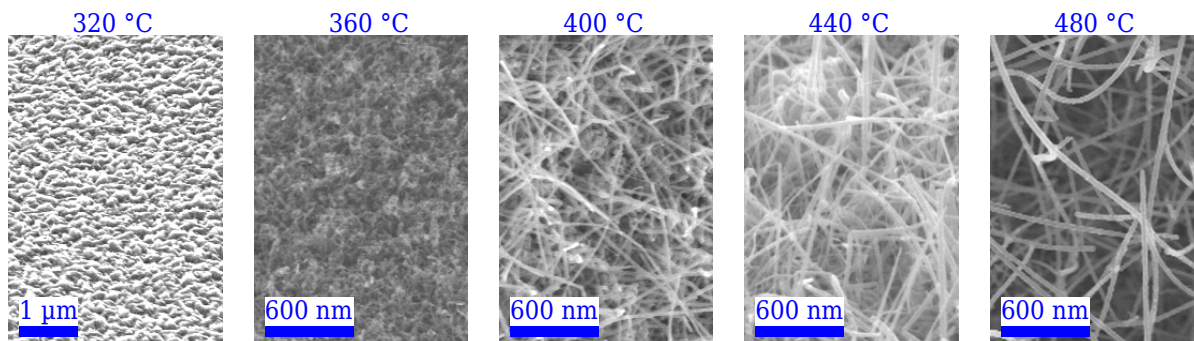


Figure IV.2 – Morphologie des nanofils de ZnO observée par MEB en fonction de leur température d'élaboration. (Substrat : $\text{SnO}_2\text{:F}$; 36% O_2 ; $[\text{acétylacétonate de zinc}] = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; 10000 injections de précurseur).

Pour les trois températures les plus élevées, il est difficile d'évaluer la quantité de ZnO déposée ou le rapport d'aspect des nanofils à cause de leurs formes courbées et de leur structure enchevêtrée. Cependant, les rapports d'aspect déduits des observations par MEB sont de l'ordre de 40 pour des températures de $400\text{--}440^\circ\text{C}$ et supérieurs à 80 pour une température de 480°C . Cette augmentation du rapport d'aspect des nanofils avec la température de dépôt est attribuée à une plus grande diffusivité des adatoms [Park 2005a]. Ainsi à haute température, les espèces adsorbées sur le flanc d'un nanofil peuvent atteindre le sommet du nanofil, qui offre des sites énergétiquement plus favorables [Park 2008]. Ceci diminue la croissance latérale au profit de la croissance longitudinale des nanofils.

IV.1.1.b Effet du flux de dioxygène

Le flux de dioxygène a été modulé en changeant le débit de O_2 injecté par l'entrée (B) du réacteur (voir Figure II.8 page 56). Dans chaque cas, le débit d'argon a été ajusté pour conserver un flux total constant. Deux concentrations de précurseur de zinc (notées $[\text{acétylacétonate de zinc}]$) ont été testées : $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $37,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

La Figure IV.3 présente l'évolution de la distribution du diamètre des nanofils mesuré par TEM en fonction de la proportion volumique de dioxygène dans le gaz porteur pour $[\text{acétylacétonate de zinc}] = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Les distributions peuvent être approchées par une loi normale logarithmique [Ge 2007].

Lorsque le gaz porteur est dépourvu d'oxygène, cet élément nécessaire à la formation du ZnO est apporté par les groupements acétylacétone du précurseur, les fonctions alcool des solvants ou l'eau contenue dans ces produits. De ce fait, il est difficile de connaître la quantité d'oxygène résiduelle libérée dans les conditions 0% O_2 .

Cependant, comme le montre l'évolution du diamètre moyen en fonction du taux de dioxygène, une augmentation de 85 sccm du débit de dioxygène (correspondant à 10%) suffit à augmenter significativement le diamètre des nanofils, provoquant ainsi une diminution de leur rapport d'aspect. La diminution de ce dernier avec l'augmentation du rapport oxygène / zinc (parfois noté rapport VI/II ou O/Zn) conduit parfois à la transition d'une croissance de nanofils 1D vers une couche 2D continue. C'est une tendance

couramment observée lors de la croissance par CVD de ZnO à partir de diéthylzinc et de N₂O [Ogata 2003] ou de O₂ [Kim 2005] [Park 2005b].

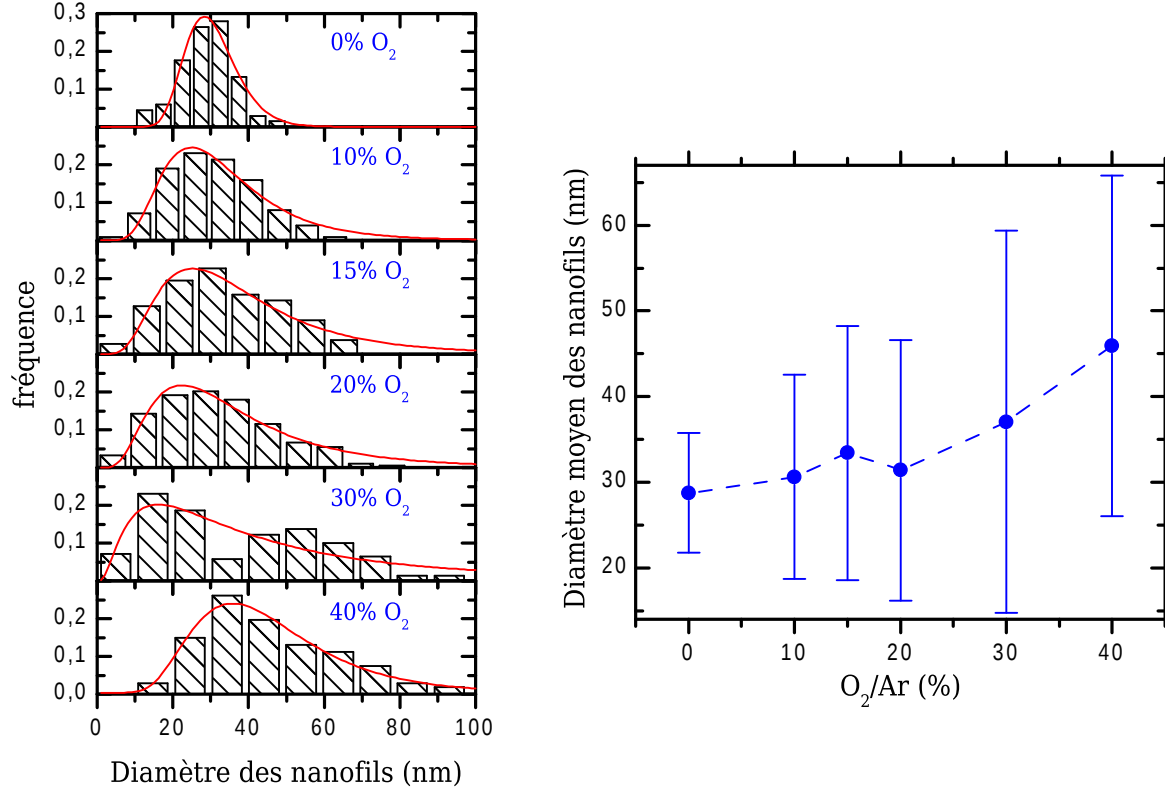


Figure IV.3 – Distribution du diamètre des nanofils pour différents taux d'oxygène dans le gaz porteur et évolution du diamètre moyen et de l'écart-type en fonction de ce paramètre. Les courbes rouges représentent les ajustements réalisés à l'aide d'une loi normale logarithmique. (Substrat : SnO₂:F ; 400°C ; [acétylacétonate de zinc]= $25 \cdot 10^{-3}$ mol. ℓ^{-1} ; 4000 injections de précurseur).

L'augmentation du diamètre des nanofils avec le taux d'oxygène est exacerbée lorsque la solution de précurseur est plus concentrée en acétylacétonate de zinc. Les résultats présentés à la Figure IV.3 ont été obtenus avec une concentration : [acétylacétonate de zinc] = $25 \cdot 10^{-3}$ mol. ℓ^{-1} . Dans le cas d'une variation du pourcentage d'oxygène d'une valeur de 0 à 40, le diamètre moyen des nanofils augmente de 28 à 46 nm respectivement.

La Figure IV.4 montre l'évolution de la morphologie des nanofils de ZnO sous l'effet du taux de dioxygène du gaz porteur pour une concentration de précurseur de zinc de $37,5 \cdot 10^{-3}$ mol. ℓ^{-1} . Cette fois-ci le diamètre des nanofils augmente d'une trentaine de nanomètres à 175 nm pour une variation similaire du taux d'oxygène. Ceci montre que le diamètre des nanofils est sensible à la concentration d'acétylacétonate de zinc pour une atmosphère de dépôt riche en oxygène, contrairement aux conditions appauvries en oxygène pour lesquelles le diamètre des nanofils est peu sensible à la concentration du précurseur de zinc.

Ainsi à concentration d'acétylacétonate de zinc fixée, l'augmentation du rapport O/Zn se traduit par une diminution du rapport d'aspect des nanofils.

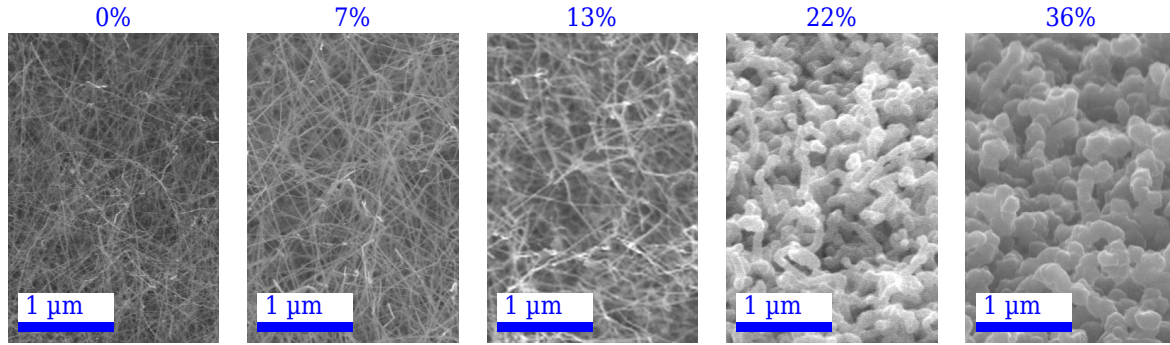


Figure IV.4 – Observation par MEB de l'effet de l'addition d'oxygène dans le gaz porteur sur la morphologie des nanofils (le pourcentage indiqué correspond à la fraction volumique de dioxygène). (Substrat : $\text{SnO}_2\text{:F}$; 400°C ; $[\text{acétylacétonate de zinc}] = 37,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; 10000 injections de précurseur).

IV.1.1.c Effet du flux d'acétylacétonate de zinc

Les résultats précédents montrent que la concentration du précurseur de zinc a un effet non négligeable sur la morphologie du dépôt. Afin de clarifier l'influence de ce paramètre, la concentration d'acétylacétonate de zinc a été modifiée en fixant le taux de dioxygène du gaz porteur à 36 %. En effet, c'est lorsque le taux d'oxygène est le plus élevé que l'effet du flux d'acétylacétonate de zinc est maximal. La morphologie des dépôts ainsi obtenus est visible sur la Figure IV.5.

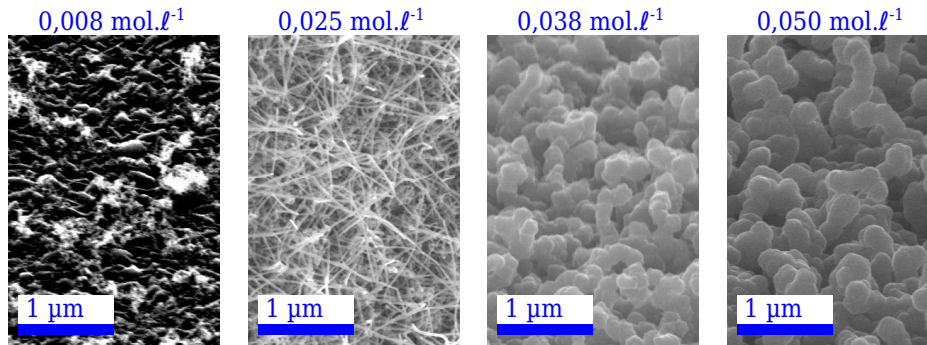


Figure IV.5 – Observation par MEB de dépôts MOCVD obtenus avec différentes concentrations de précurseur de zinc dans la solution source. (Substrat : $\text{SnO}_2\text{:F}$; 400°C ; 36% O_2 ; 10000 injections de précurseur).

Pour la concentration la plus faible, la vitesse de croissance est très lente et le dépôt n'est pas continu. L'augmentation de la concentration du précurseur de zinc provoque une hausse du diamètre et une diminution du rapport d'aspect des nanofils. Cette tendance a été également observée avec l'emploi du diméthylzinc [Chen 2009] ou du diéthylzinc [Ye 2007] comme précurseur.

Ainsi à flux d' O_2 fixé, la diminution du rapport O/Zn se traduit par une chute du rapport d'aspect, ce qui semble contradictoire avec les résultats obtenus précédemment.

Il est donc possible de conclure que le rapport O/Zn n'est pas un paramètre adapté à la description des variations du rapport d'aspect dans le cas présent. Il semble plus judicieux de prendre en compte la sursaturation pour décrire les variations du rapport d'aspect, tel qu'il va être montré par la suite.

IV.1.1.d Morphologie et sursaturation

Lors de la croissance de nanostructures de ZnO par CVD, il est important de considérer le coefficient de sursaturation \mathbb{S} . Ce dernier rend compte de l'écart par rapport à la situation où le cristal de ZnO est en équilibre avec la phase vapeur. Cet écart est donc nécessaire à toute croissance cristalline et peut être exprimé à partir de la température, pression, concentration ou flux d'équilibre suivant les cas considérés. En particulier, pour un réacteur de CVD, le coefficient de sursaturation peut être exprimé de la manière suivante [Jeong 2004] :

$$\mathbb{S} = \frac{J_{\text{elab}}}{J_0} - 1 \quad (\text{IV.1})$$

où J_{elab} est le flux des réactifs arrivant à la surface du cristal de ZnO et J_0 le flux à l'équilibre, qui est exactement compensé par la désorption des espèces en surface dans le cas où l'équilibre est établi.

Il a été reporté que des conditions de sursaturation faible favorise la croissance 1D de nanofils, à l'inverse des conditions de sursaturation élevée conduisent à la formation d'une couche 2D [Jeong 2004]. Dans la suite, les résultats expérimentaux obtenus précédemment (Influence de la température et des flux de précurseurs) vont être discutés en tenant compte du coefficient de sursaturation \mathbb{S} :

- Lors d'une élévation de la température d'élaboration, la désorption des réactifs augmente, ce qui se traduit par une augmentation de J_0 . En conséquence, à flux de précurseurs fixé, \mathbb{S} diminue, favorisant ainsi la croissance 1D : le rapport d'aspect augmente.
- Lorsque le flux de dioxygène est augmenté, le flux J_{elab} suit la même tendance. De ce fait, le coefficient de sursaturation \mathbb{S} est accru, ce qui promeut la croissance 2D et conduit à la formation de nanofils de plus faible rapport d'aspect.
- Le flux d'acétylacétonate de zinc influe sur le coefficient de sursaturation de façon similaire au flux de dioxygène. Par conséquent, une hausse du flux d'acétylacétonate de zinc augmente J_{elab} ainsi que \mathbb{S} , privilégiant la croissance 2D et la chute du rapport d'aspect des nanofils.

Ces résultats montrent que la sursaturation \mathbb{S} lors de la synthèse des nanofils est bien le facteur déterminant la morphologie du dépôt et notamment le rapport d'aspect.

IV.1.1.e Bilan de l'étude paramétrique du dépôt de ZnO par MOCVD

L'influence de la fréquence et de la durée d'injection du précurseur, ainsi que celle de la pression de dépôt, ont également été étudiées. Ces résultats ne sont pas présentés soit parce que l'influence de ces paramètres est secondaire par rapport à ceux présentés, soit parce qu'aucune tendance claire n'a pu être dégagée.

L'étude paramétrique du dépôt de ZnO par MOCVD a permis de définir les conditions de croissance conduisant à la formation de nanofils. En outre, les facteurs cruciaux conditionnant la morphologie du dépôt ont été identifiés, à savoir :

- le coefficient de sursaturation des réactifs \mathbb{S}
- la diffusion des espèces chimiques à la surface du ZnO

Les conditions standard de dépôts, Tableau IV.1 page 142, ont été fixées à partir de ces résultats. Elles permettent d'obtenir des nanofils à fort rapport d'aspect. De ce fait, ils peuvent potentiellement offrir une grande surface développée, critère essentiel pour la réalisation de cellules solaires à colorant. La surface développée par le ZnO dépend également de la densité de nanofils, c'est pourquoi les mécanismes de nucléation des nanofils et le contrôle de la densité de nuclei sont abordés par la suite.

IV.1.2 Nucléation et croissance du ZnO sur différents substrats

La morphologie du dépôt de ZnO élaboré par MOCVD dans des conditions standard dépend fortement du substrat utilisé. En effet, il est possible d'obtenir une couche 2D ou des nanofils de fort rapport d'aspect en effectuant un même dépôt sur des substrats convenablement choisis. Les résultats présentés ont été classés en fonction du type de substrat, à savoir : monocristallin avec relation d'épitaxie, polycristallin, amorphe ou monocristallin recouvert d'oxyde natif. Sauf lorsque spécifié, les conditions de croissances sont celles reportées dans le Tableau IV.1 page 142.

IV.1.2.a Dépôt épitaxié sur SiC 6H

Le SiC 6H est l'un des nombreux polytypes du carbure de silicium. Il présente une structure hexagonale avec des paramètres de maille de 3,08 Å et 15,12 Å suivant les axes a et c respectivement (Fiche JCPDS 01-075-8314). Le désaccord des paramètres de maille dans le plan basal du ZnO et du SiC 6H est de 5 %. Des dépôts de ZnO ont été effectués sur un substrat de SiC 6H 001, leur observation par MET est présentée sur la Figure IV.6. Le cliché de diffraction électronique de la zone d'interface SiC / ZnO (Figure IV.6b) révèle une relation d'hétéro-épitaxie puisque les axes a et c des deux matériaux sont respectivement alignés. En outre, la surface du substrat est recouverte d'une couche de ZnO continue. Celle-ci est couramment observée lors de la croissance épitaxiée de nanofils de ZnO [Lee 2005] [Park 2005c].

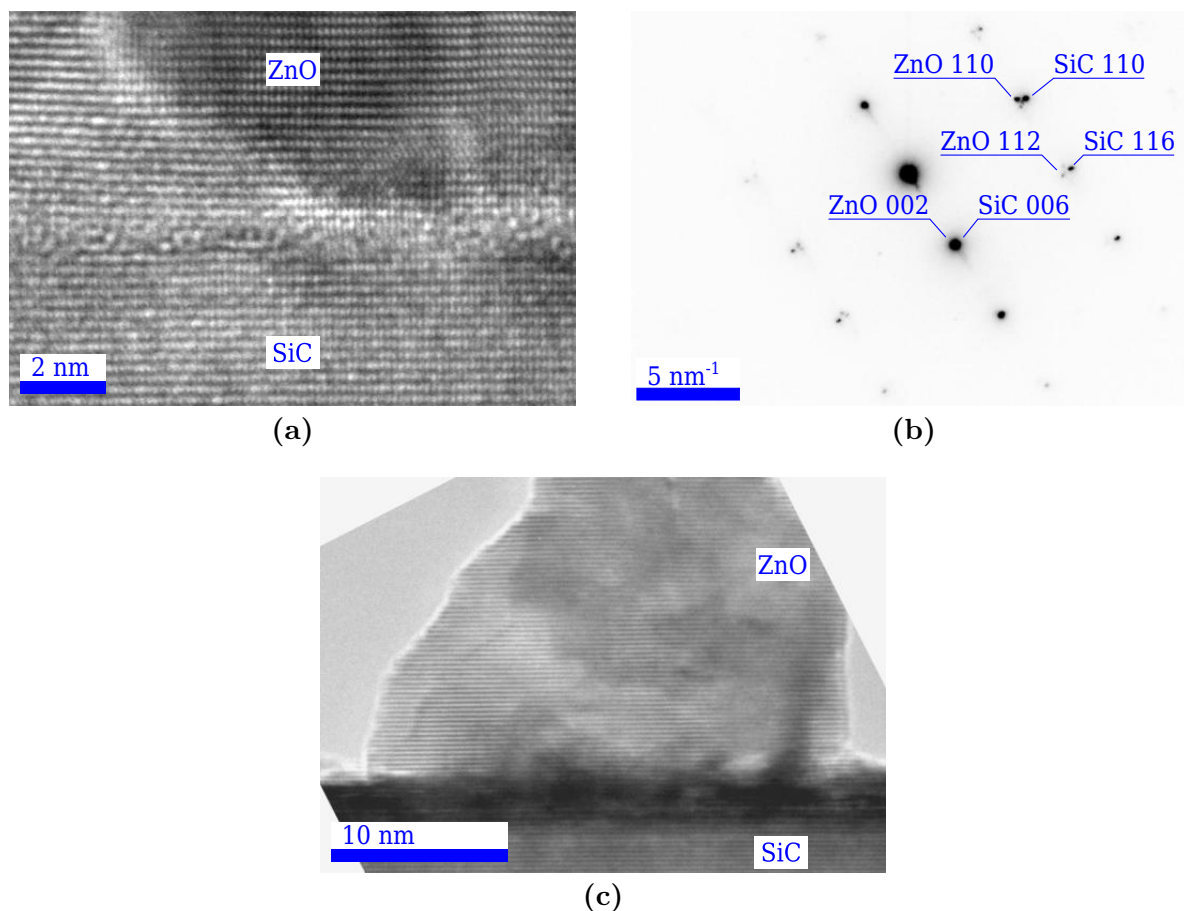


Figure IV.6 – (a) Observation par MET et (b) diagramme de diffraction des électrons de la zone d'interface ZnO / SiC.
(c) Observation par MET de la base d'un nanofil de ZnO.

L'analyse de la Figure IV.6c par transformée de Fourier confirme la croissance des nanofils de ZnO suivant l'axe c. De ce fait, leur direction de croissance est orthogonale à la surface du substrat, comme on peut le constater sur l'observation par MEB (Figure IV.7). Cependant, ceci n'est vrai que pour la base des nanofils, en effet au bout d'une certaine longueur, le nanofil perd son orientation originelle suite à l'apparition de défauts.

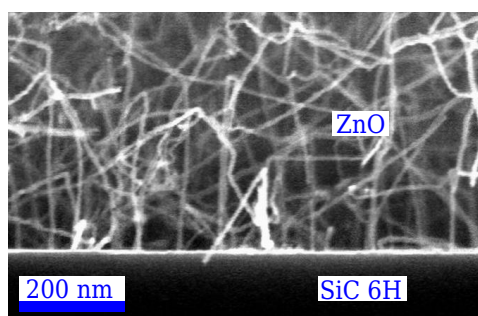


Figure IV.7 – Observation par MEB de nanofils de ZnO crus par MOCVD sur un substrat de SiC 6H 001.

IV.1.2.b Substrats polycristallins d'oxydes métalliques

Dans le but de réaliser des cellules solaires, des substrats transparents et conducteurs d'oxyde stannique étudiés précédemment ont été utilisés, ainsi que du ZnO sous forme de couches minces polycristallines. Le dépôt obtenu est structuré sous forme de nanofils dont la morphologie visible sur la Figure IV.8 est comparable à celle des nanofils crus sur SiC.

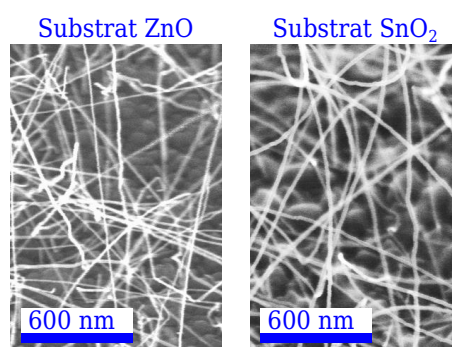


Figure IV.8 – Observation par MEB de nanofils de ZnO crus par MOCVD sur des substrats polycristallins de ZnO ou SnO₂.

Pour ces deux types de substrats, la nucléation des nanofils s'effectue au niveau des joints de grains du substrat. Ce phénomène est mis en évidence lors de l'observation des premiers stades de croissance présentés sur la Figure IV.9. La grande majorité des nanofils croissent sur les joints de grains. La rencontre des défauts étendus des grains et des joints de grains (Figure IV.9c) ou l'intersection des joints (Figure IV.9d partie droite) sont des sites privilégiés. Bien que la nucléation de nanofils sur le grain (Figure IV.9d centre) puisse être observée, ce phénomène reste marginal.

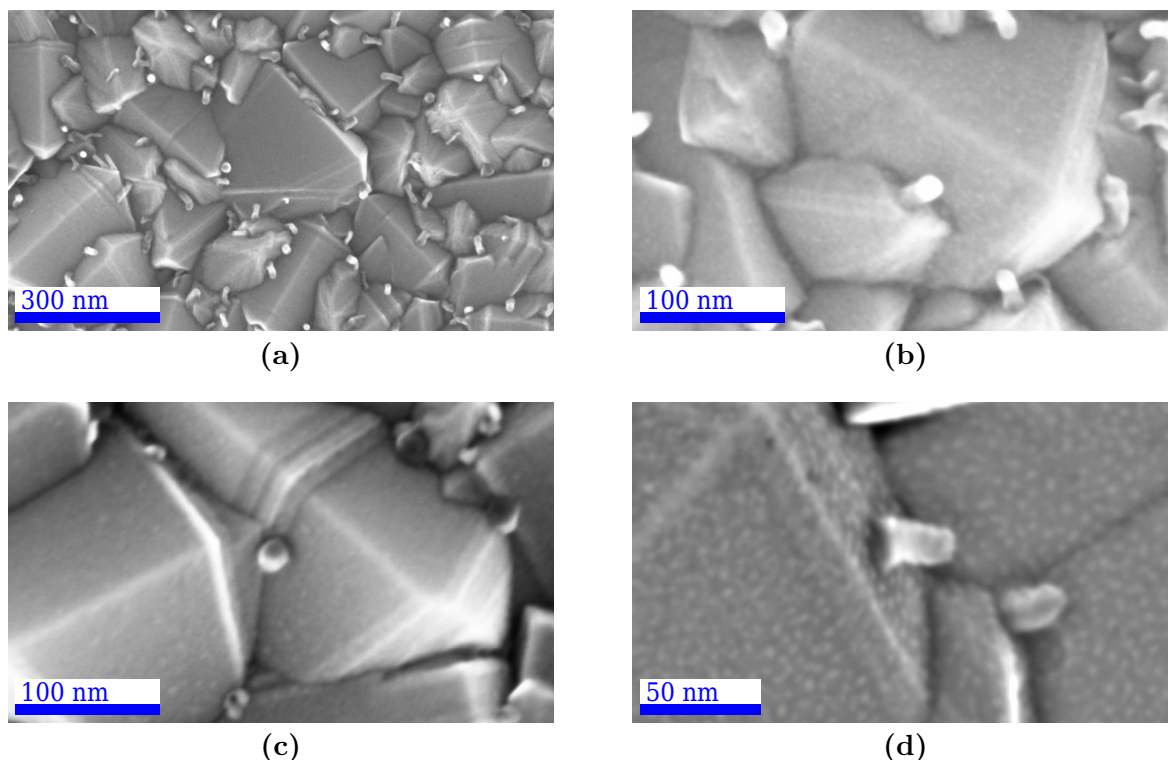


Figure IV.9 – *Observations par MEB des premiers instants de la croissance de nanofils de ZnO à la surface d'une couche polycristalline de SnO₂.*

Sur la Figure IV.9d, l'aspect granuleux des facettes des grains indique qu'une fine couche de ZnO recouvre la surface du substrat. Celle-ci est révélée sous l'effet du faisceau d'électrons à fort grossissement ($\times 500\,000$).

La présence d'une couche de ZnO conforme à la surface de l'oxyde stannique est confirmée par l'observation par MET d'une coupe transverse d'un dépôt de ZnO de plusieurs heures (Figure IV.10a).

Les nanofils obtenus lors de ce dépôt ont également été observés par MET (Figure IV.10b, IV.10c et IV.10d). Les transformées de Fourier des coupes transverses radiale et axiale des nanofils confirment la croissance des nanofils suivant l'axe c .

Les Figures IV.10c et IV.10d mettent en évidence l'existence de nombreux défauts cristallins au sein des nanofils. Le cliché de diffraction électronique présenté sur la Figure IV.10d est composé de tâches en arc de cercle. Cette forme est due à la rotation du réseau autour de l'axe de zone causée par la courbure du nanofil. Cette dernière a été calculée à l'aide de transformées de Fourier de différentes zones de l'image. La valeur moyenne de la courbure est de $0,17^\circ \cdot \text{nm}^{-1}$. Cette courbure est, entre autre, provoquée par l'accumulation de dislocations visibles sur l'insert de la Figure IV.10d.

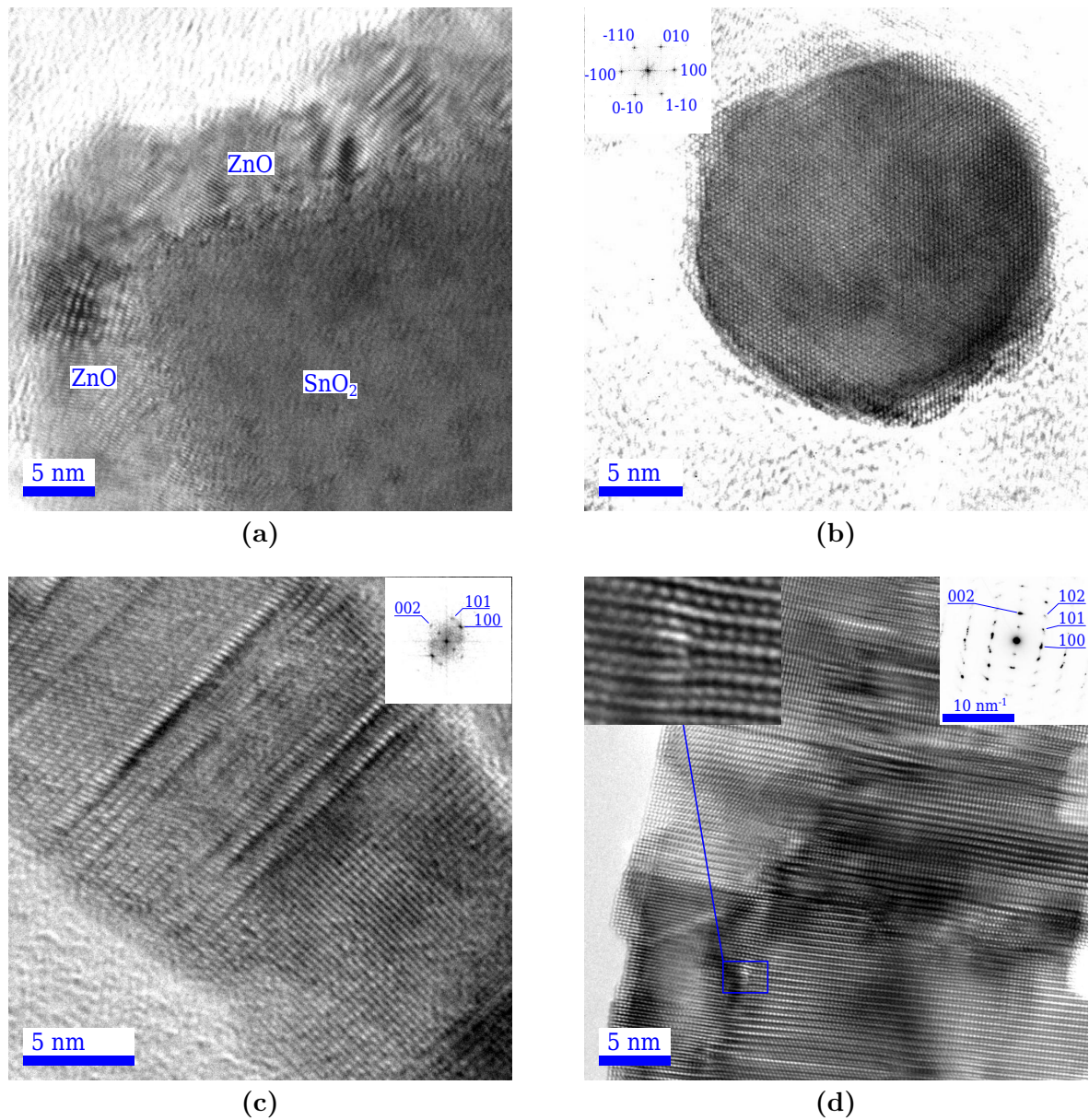


Figure IV.10 – (a) Observation transverse par MET de la surface du substrat après dépôt révélant une couche de ZnO conforme.
 (b), (c) et (d) Observation par MET de nanofils de ZnO crus sur substrats polycristallins d'oxyde stannique ((b) et (c) : les inserts présentent les transformées de Fourier d'une zone du matériau. (d) les inserts présentent un agrandissement et le diagramme de diffraction d'électrons).

IV.1.2.c Substrat de verre ou silicium (100)

Pour ces deux types de substrats, du dioxygène a dû être ajouté dans le gaz porteur afin d'obtenir un dépôt caractérisable. En effet la croissance de ZnO par MOCVD requière parfois des conditions riches en oxygène pour être initialisée [Liu 2004]. Les autres paramètres de dépôt sont ceux indiqués dans le Tableau IV.1 page 142.

Les observations par MEB, visibles sur la Figure IV.11a, montrent que le dépôt de ZnO sur un substrat de silicium monocristallin d'orientation 100 recouvert d'oxyde natif ou sur verre s'effectue sous forme de couche mince. Celle-ci est formée de grains dont la taille est comprise entre 20 et 30 nm. Les diffractogrammes de ces couches présentés sur la Figure IV.11b, ne comporte qu'un seul pic attribuable à la phase zincite du ZnO qui correspond à la diffraction des plans (002). Ceci indique que le film est parfaitement texturé suivant l'axe c.

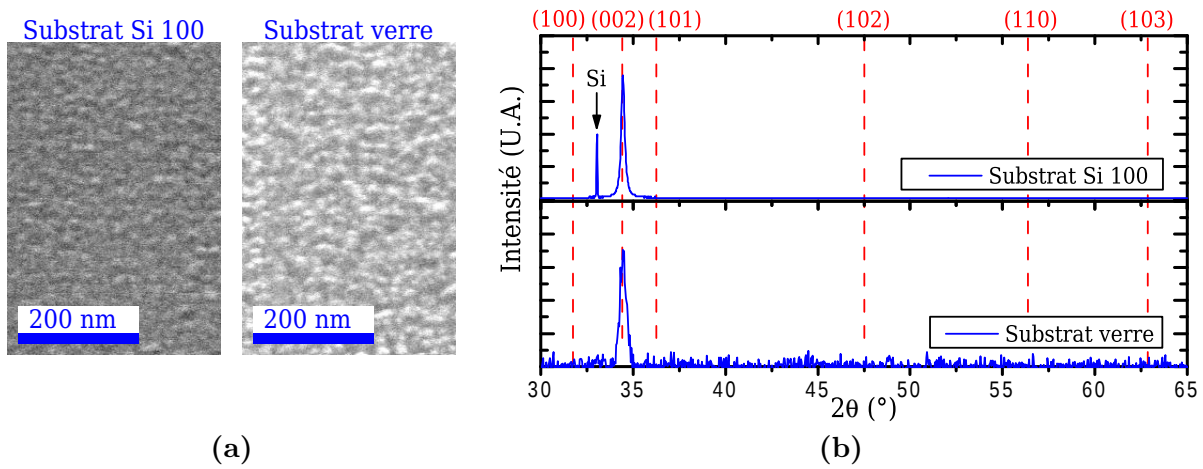


Figure IV.11 – (a) Observation par MEB de la surface du dépôt de ZnO obtenu avec l'utilisation de silicium 100 ou d'un substrat de verre.
(b) Diagramme de diffraction de rayons X ($\theta/2\theta$) des couches minces de ZnO obtenues sur ces mêmes substrats.

IV.1.2.d Mécanismes de nucléation

Les différentes morphologies de dépôts obtenues en fonction du substrat permettent d'identifier trois types de processus de nucléation.

Pour un substrat offrant une relation d'épitaxie, la séquence de dépôt de ZnO a été étudiée en détails [Park 2005c]. La première étape consiste en la formation d'une couche mince plane. Celle-ci est contrainte de manière biaxiale par la différence de paramètres de maille entre le ZnO et le substrat, mais également par la croissance latérale des grains de ZnO lors de leur coalescence. La seconde étape est la croissance sous forme de nanofils qui permettent de relaxer la contrainte biaxiale puisque les parois latérales des nanofils sont libres. Le rôle des contraintes a également été mis en évidence lors de l'hétéroépitaxie par jet moléculaire de nanofils de nitrure de gallium [Consonni 2010].

Lorsque le substrat n'offre pas de relation d'épitaxie, la considération de la densité de nuclei est cruciale [Chen 2009]. En effet, celle-ci détermine la distance moyenne entre deux nuclei voisins. Si cette distance est supérieure au diamètre des nanofils, alors la croissance sous forme de nanofils est possible. Dans le cas contraire, la croissance s'effectue sous forme de couche mince. Les deux situations considérées sont schématisées sur la Figure IV.12.

La nucléation sur les films polycristallins (ZnO, SnO₂) s'effectuant préférentiellement au niveau des joints de grains, la distance entre deux nuclei voisins dépend de la taille des

grains (une centaine de nanomètres d'après la Figure III.23) et est supérieure au diamètre des nanofils formés (20–30 nm).

Dans le cas des substrats de silicium ou de verre, il n'existe pas de sites privilégiés. Ceci conduit à une forte densité de nuclei, comme en témoigne la formation de grains de petite taille (20–30 nm). Cette gamme correspond donc à la borne supérieure de distance entre deux nuclei voisins. Cependant, dans les conditions d'élaborations de ces couches, il a été montré que le diamètre des nanofils potentiels (dépôt dans des conditions identiques sur SnO_2) est de 20–35 nm, ce qui est supérieur ou égal à la distance entre deux nuclei. Ainsi, il y a coalescence des nuclei, si bien que la croissance donne lieu à la formation d'une couche mince polycristalline.

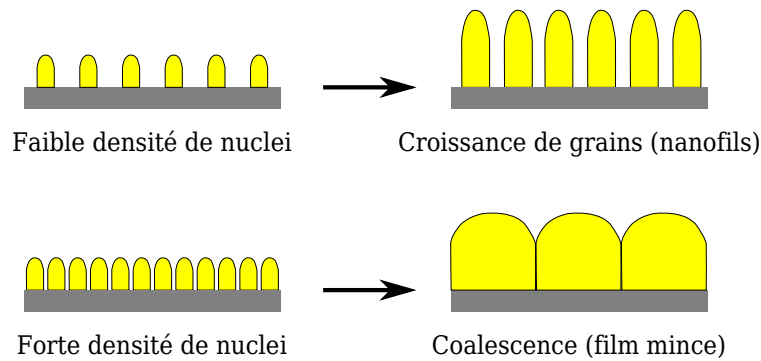


Figure IV.12 – Schéma de l'évolution du dépôt en fonction de la densité de nuclei [Chen 2009]. Une densité faible permet la croissance de nanofils, tandis qu'une forte densité conduit à la formation d'une couche mince.

Afin d'appuyer cette analyse, un même dépôt a été réalisé sur deux substrats de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Le premier (Figure IV.13a) est comparable aux couches minces présentées au Chapitre III et est constitué de larges grains (35–130 nm). Le second (Figure IV.13c), également réalisé par pyrolyse d'aérosol, a été élaboré à partir d'un précurseur différent qui conduit à la formation de grains de petites tailles (< 15 nm). La morphologie des dépôts de ZnO obtenus sont visibles sur les Figures IV.13b et IV.13d, respectivement. Dans le cas de grains larges, la faible densité de joints de grains permet la croissance de nanofils, tandis que la croissance sur le substrat composé de petits grains s'effectue sous forme de couche mince, conformément au mécanisme représenté sur Figure IV.12.

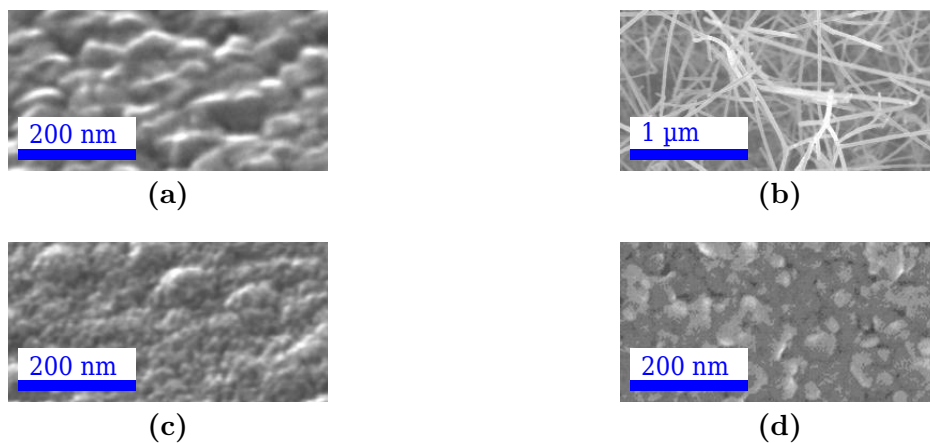


Figure IV.13 – Observations par MEB de couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ ((a) et (c)) et du dépôt de ZnO effectué à leur surface (respectivement (b) et (d)).

IV.1.3 Influence de la chimie de surface de l'oxyde stannique sur le dépôt de nanofils de ZnO

La préparation de la surface du substrat de SnO_2 est nécessaire pour permettre la croissance de nanofils de ZnO dans des conditions standard. Deux méthodes de préparation, ainsi que leurs effets sur la densité de nanofils de ZnO, sont présentées. Enfin, l'analyse des substrats par XPS montre que l'oxydation de la surface du SnO_2 est à l'origine des différences observées.

IV.1.3.a Nucléation sur substrats vieilliss

Le vieillissement est réalisé en plaçant le substrat à l'air ambiant dans une boîte en plastique non étanche et à l'abri de la lumière.

La Figure IV.14 présente l'observation de la surface de l'échantillon après dépôt MOCVD sur des substrats de $\text{SnO}_2\text{:F}$ d'âges variables. La densité de nanofils de ZnO augmente avec l'âge du substrat de SnO_2 . Cependant le temps de vieillissement nécessaire pour obtenir une forte densité de nanofils et un matériau développant une surface importante est d'au moins 6 mois. Ceci rend la méthode de préparation par vieillissement peu appropriée.

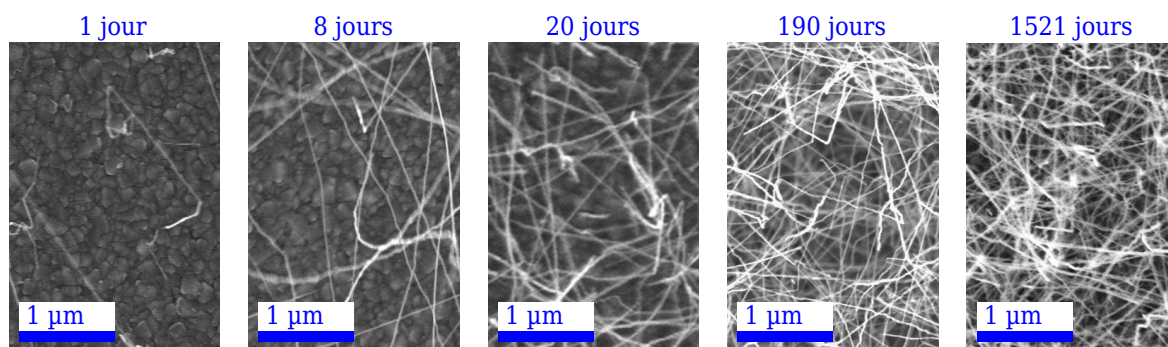


Figure IV.14 – Observation par MEB du dépôt de ZnO réalisé sur des substrats de SnO_2 d'âges croissants.

IV.1.3.b Nucléation sur substrats recuits

Une méthode de préparation de la surface du substrat par recuit sous atmosphère oxydante ou réductrice a été développée. Le recuit est effectué dans un four tubulaire horizontal représenté sur la Figure IV.15.

La procédure de recuit sous oxygène est détaillée sur la Figure IV.16 et s'effectue en deux étapes. La première vise à éliminer les espèces adsorbées à la surface du SnO_2 . Cette désorption est réalisée sous vide primaire. Pour ne pas affecter les propriétés de l'oxyde stannique dans tout le volume de la couche mince, la température est limitée à 600°C . Au-delà, une modification de la stoechiométrie peut avoir lieu par désorption de l'oxygène du réseau [Yamazoe 1979]. La seconde étape est l'oxydation sous flux de dioxygène à pression atmosphérique. La température de recuit utilisée est la même que celle utilisée lors du dépôt par MOCVD soit 400°C . Celle-ci permet d'activer thermiquement la réaction d'oxydation et de limiter la physisorption du dioxygène. Ce dernier se désorbe à une température de 80°C qui est inférieure à la température de dépôt par MOCVD. En conséquence, l'oxygène physisorbé est éliminé lors de la montée en température du réacteur et donc, cette espèce ne permet pas de modifier les propriétés de surface du substrat dans les conditions du dépôt par MOCVD effectué à 400°C .

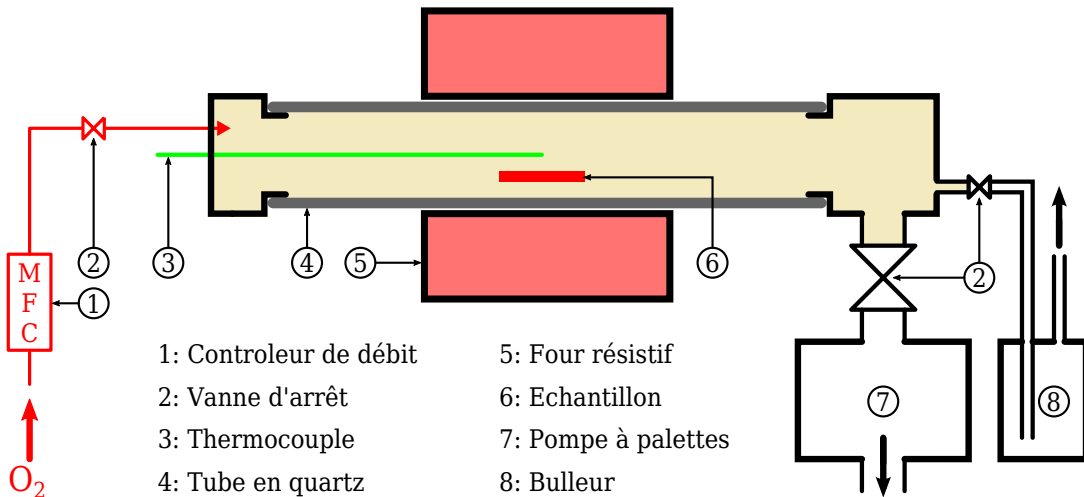


Figure IV.15 – Représentation schématique du four utilisé pour le recuit des substrats de SnO_2 .

Le recuit sous atmosphère réductrice est effectué à l'aide d'un four similaire au précédent. La réduction se produit à 250°C pendant 30 min sous un flux (730 sccm) d'argon et dihydrogène (respectivement 96 % et 4 %) à pression atmosphérique. La température de réduction a été abaissée par rapport à celle d'oxydation car la réduction du SnO_2 à 400°C dans les conditions précédentes conduit à la formation d'étain métallique.

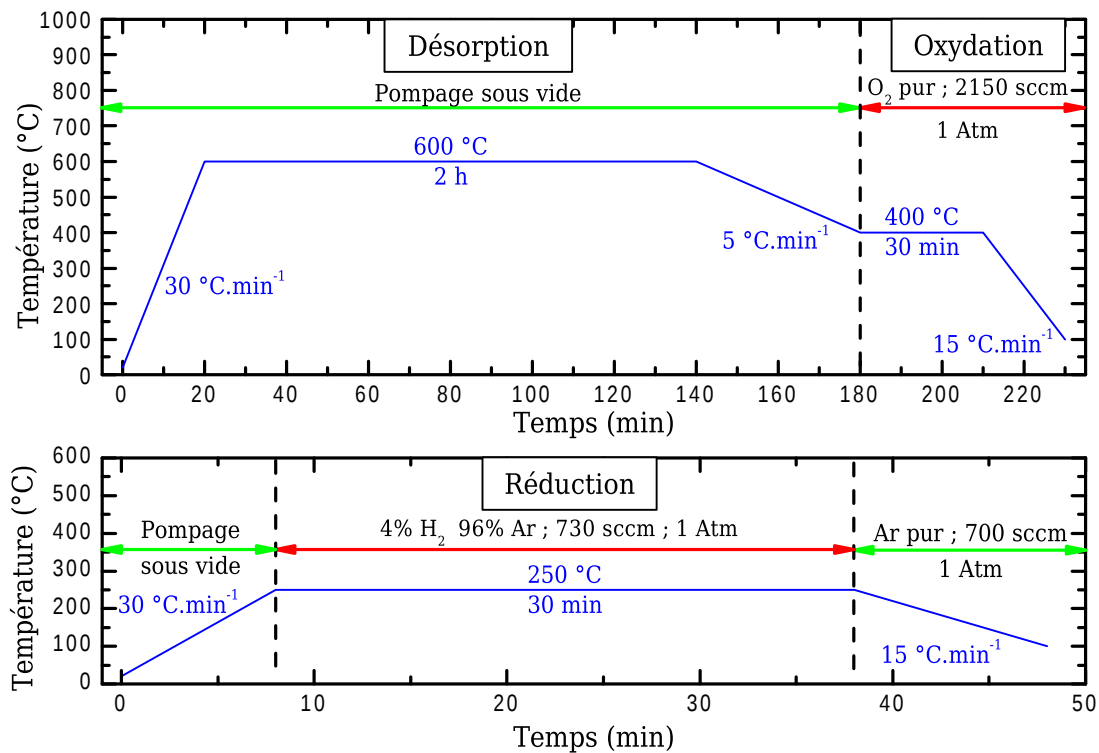


Figure IV.16 – Procédure de recuit des substrats de SnO_2 sous oxygène ou hydrogène.

La Figure IV.17 présente l'observation par MEB de dépôts obtenus par MOCVD sur les substrats réduits et oxydés. Un substrat non recuit et non vieilli a été utilisé comme témoin. La réduction du substrat de SnO_2 conduit à l'absence de nanofils, tandis que son oxydation augmente drastiquement la densité de nucléation en comparaison de celle observée sur le substrat témoin.

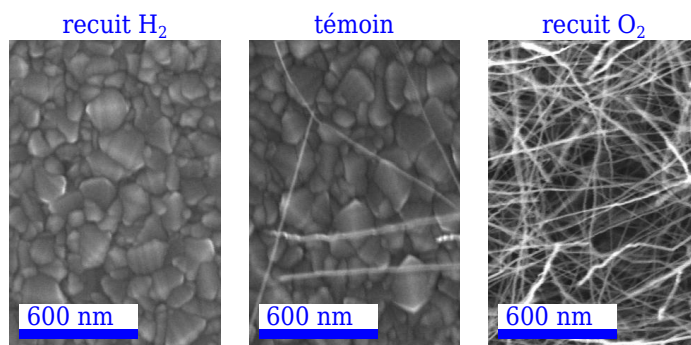


Figure IV.17 – Observation par MEB de l'effet du recuit sous différentes atmosphères du substrat de SnO_2 sur la densité de nanofils de ZnO .

IV.1.3.c Analyse XPS des substrats de SnO_2

Comme la préparation de surface du substrat de $\text{SnO}_2\text{:F}$ est cruciale pour l'obtention de nanofils de ZnO denses, le substrat d'oxyde stannique a été caractérisé par XPS. Le but est d'identifier les modifications qui s'opèrent à la surface du substrat lors de son vieillissement ou lors des différents recuits et qui permettent de contrôler la densité des nanofils.

La Figure IV.18a présente le spectre de photoélectrons d'un substrat de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Celui-ci révèle la présence d'oxygène, d'étain et de carbone. Le fluor a également été détecté à une énergie de 684,4 eV [Martinez 2006] en effectuant une acquisition longue. Cet élément ne semble pas être affecté de manière significative par un recuit sous oxygène. La quantification des éléments en surface a été réalisée en considérant les pics correspondant aux orbitales 1s de l'oxygène et du carbone, dont la déconvolution des différentes composantes est visible sur les Figures IV.18b et IV.18c. La quantification de l'étain a été effectuée à l'aide du signal de l'orbitale 3d (Figures IV.18d).

Le spectre de l'orbitale 1s de l'oxygène comporte au moins trois composantes :

- La première, de plus basse énergie de liaison, a été mesurée à $530,45 \pm 0,15$ eV et est attribuée à l'oxygène du réseau de l'oxyde stannique notée O_L^{2-} . Cette composante est reportée dans la littérature entre 530,1 eV [Stambouli 2006] et 530,6 eV [Martinez 2006].
- La seconde vers 531,9 eV {soit $+1,2 \pm 0,1$ eV par rapport à la composante O_L^{2-} }¹ peut correspondre à plusieurs espèces ou environnements chimiques. L'espèce O^- est reportée à une énergie de liaison de 531,5 eV {soit $+1,0$ eV/ O_L^{2-} } [Nagasawa 1999]. L'oxygène doublement lié au carbone $\text{O}=\text{C}$ est reporté à 531,1 eV {soit $+1,0$ eV/ O_L^{2-} } [Stambouli 2006]. OH^- est reporté à 531,8 eV {soit $+1,3$ eV/ O_L^{2-} } [Nagasawa 1999].

1. La calibration absolue de l'énergie de liaison mesurée par XPS est complexe et requiert un étalon. L'échelle d'énergie peut être décalée d'une référence bibliographique à l'autre, c'est pourquoi l'utilisation des valeurs absolues n'est pas toujours adaptée. Il est préférable de considérer des écarts d'énergie plutôt que des valeurs absolues. La valeur indiquée entre accolades correspond à l'écart d'énergie par rapport à la composante O_L^{2-} .

- La troisième, de plus haute énergie de liaison, mesurée à 532,75 eV {soit $+2,3 \pm 0,1$ eV/ O_L^{2-} }, est attribuable à l'espèce O_2^{2-} reportée à 532,6 eV {soit $+2,0$ eV/ O_L^{2-} } [Kawabe 2000] et 532,7 eV {soit $+2,2$ eV/ O_L^{2-} } [Nagasawa 1999].

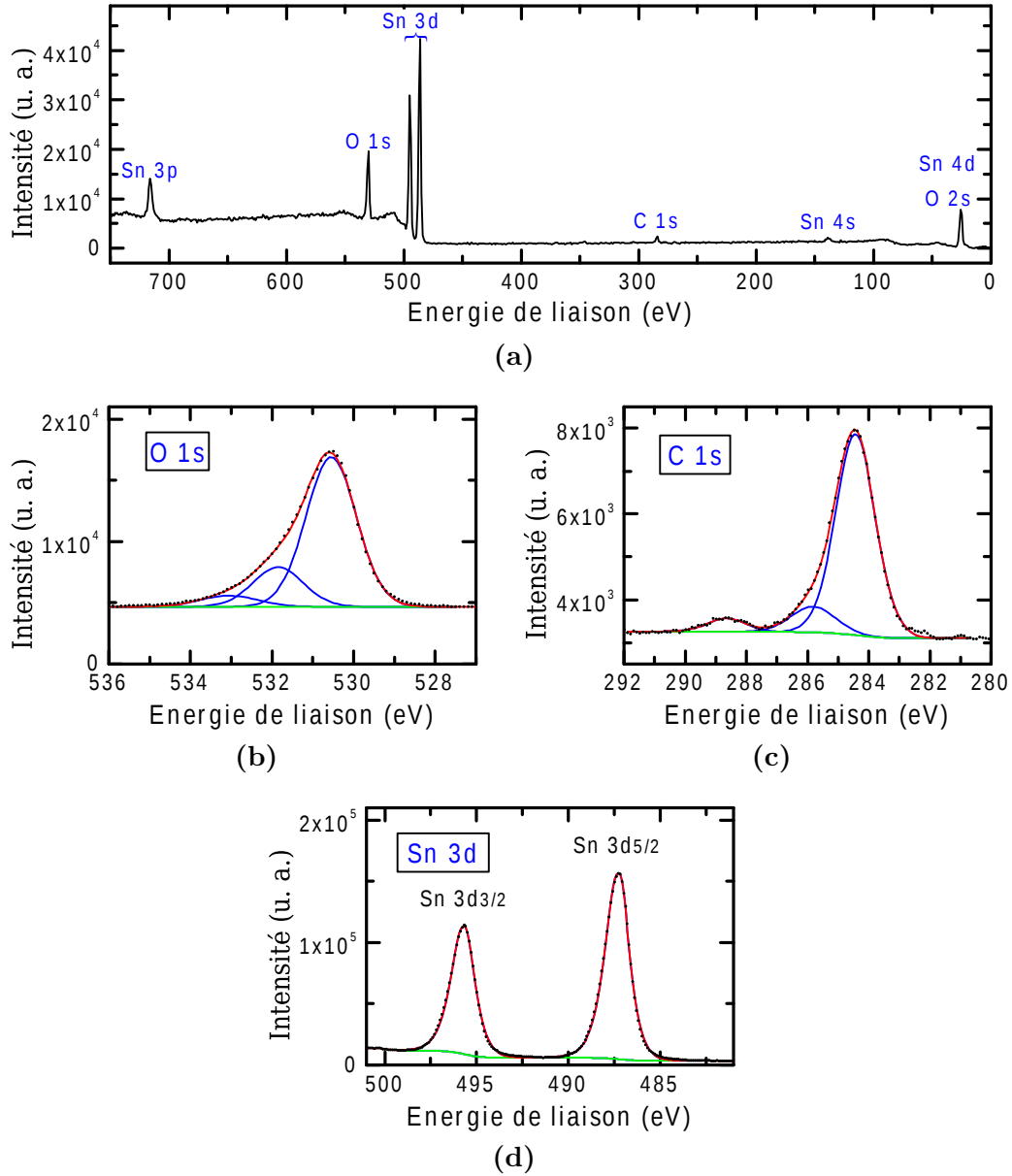


Figure IV.18 – Exemples de spectres de photoélectrons X des substrats de $SnO_2:F$.

Le spectre de l'orbitale 1s du carbone comporte aussi trois composantes :

- La première, de plus basse énergie (283,8–284,6 eV), est attribuée au carbone lié à un autre carbone C–C reportée à 284,6 eV [Stambouli 2006].
- La seconde, d'énergie intermédiaire, est attribuée au carbone simplement lié à un oxygène C–O reportée à 285,8 eV [Stambouli 2006]
- La troisième, d'énergie plus élevée, est attribuée au carbone doublement lié à un oxygène C=O reportée à 288,6 eV [Stambouli 2006]

Enfin, le doublet visible sur le spectre de l'étain est attribué à l'étain du réseau dont le pic $3d^{5/2}$ est reporté vers 486,2–486,7 eV [Stambouli 2006] [Kawabe 2000]. Lors de cette étude, cette composante a été utilisée comme référence d'énergie et son énergie de liaison a été fixée à 486,6 eV. Ce pic contient plusieurs composantes dues à la divalence de l'étain (II et IV). Les énergies de liaison des électrons de cœur de ces deux espèces sont proches, ce qui rend difficile la déconvolution du spectre [Batziil 2005]. De ce fait, le pic a été traité comme ayant une seule composante.

En outre, après abrasion ionique *in situ* de l'oxyde stannique, l'analyse par XPS révèle uniquement la présence d'oxygène O_L^{2-} et d'étain, ce qui indique que toutes les autres espèces sont issues de la pollution de surface de l'oxyde.

La composition chimique de la surface d'oxyde stannique est reportée dans le Tableau IV.2 en fonction de l'âge du substrat. Le vieillissement provoque l'accumulation de composés à la surface de l'oxyde, caractérisée par l'augmentation du taux d'oxygène de surface (O^- , OH^- , $O=C$ et O_L^{2-}) et du carbone. Le rapport O_L^{2-}/Sn permet d'évaluer la stoechiométrie de la surface de l'oxyde stannique. Il apparaît que cette dernière est oxydée lors du vieillissement.

Age du $SnO_2:F$	Sn (%)	O_L^{2-} (%)	OH^- O^- $O=C$ (%)	O_L^{2-} (%)	C-C (%)	C-O (%)	C=O (%)	$\frac{O_L^{2-}}{Sn}$
80 jours	16,4	34,8	13,1	1,3	31,1	2,0	1,3	2,12
330 jours	13,9	30,8	17,6	2,0	32,4	2,4	0,9	2,21
1610 jours	7,9	21,3	18,5	2,5	43,9	3,6	2,4	2,70

Tableau IV.2 – Composition chimique de la surface du substrat de $SnO_2:F$ pour des échantillons d'âges croissants analysés par XPS.

Le Tableau IV.3 est analogue au précédent. Cette fois-ci, la modification de la chimie de surface de l'oxyde stannique par recuit sous dioxygène a été étudiée. Dans ce cas, le recuit favorise la diminution de la pollution par le carbone. Aucune tendance claire n'est observée pour les espèces O^- , OH^- et $O=C$. Le fait que ces trois espèces aient des énergies de liaison proches complexifie l'analyse de cette partie du spectre. La surface est oxydée par le recuit, comme le montrent les variations de O_L^{2-}/Sn .

Enfin, l'effet de l'atmosphère de recuit a été quantifié. Les valeurs reportées dans le Tableau IV.4 sont issues de mesures effectuées sur un spectromètre différent de celui utilisé pour les caractérisations précédentes (Tableaux IV.2 et IV.3). Du fait des différentes configurations utilisées, les valeurs du Tableau IV.4 ne sont pas directement comparables aux précédentes mais peuvent être comparées entre elles.

L'augmentation significative de la composante O^- , OH^- et $O=C$ dans le cas d'un recuit sous H_2 est attribuée à la formation de l'espèce OH^- . Les valeurs voisines de O_L^{2-}/Sn pour l'échantillon recuit sous dihydrogène et le témoin montrent que l'oxyde stannique après élaboration par pyrolyse d'aérosol (non vieilli et non recuit) présente une surface réduite pauvre en oxygène. De ce fait, le recuit sous atmosphère réductrice a un effet limité, contrairement au recuit sous atmosphère oxydante qui conduit à une augmentation significative du rapport O_L^{2-}/Sn .

Echantillon de SnO ₂ :F	Sn (%)	O _L ²⁻ (%)	OH ⁻ O ⁻ O=C (%)	O ₂ ²⁻ (%)	C-C (%)	C-O (%)	C=O (%)	O _L ²⁻ Sn
A non recuit	20,8	44,9	11,2	2,1	17,3	2,6	1,1	2,16
B non recuit	17,9	40,2	10,6	2,7	24,0	2,7	1,3	2,24
A recuit O ₂	19,8	50,6	6,8	2,4	15,7	2,6	1,2	2,55
	20,6	50,2	10,3	2,1	14,2	1,7	1,0	2,44
B recuit O ₂	21,1	49,5	11,8	3,0	11,5	1,8	0,5	2,33
	20,1	48,3	12,8	4,1	11,8	1,5	0,8	2,40

Tableau IV.3 – Evolution de la composition chimique de la surface du substrat de SnO₂:F analysée par XPS avant et après recuit sous dioxygène de la couche mince. Les lettres A et B réfèrent à deux lots d'échantillons différents. Dans le cas du recuit sous dioxygène, deux échantillons de chaque lot ont été caractérisés.

Préparation du SnO ₂ :F	Sn (%)	O _L ²⁻ (%)	OH ⁻ O ⁻ O=C (%)	O ₂ ²⁻ (%)	C-C (%)	C-O (%)	C=O (%)	O _L ²⁻ Sn
Recuit H ₂	21,4	43,6	18,4	5,3	8,2	2,3	0,8	2,03
Témoin	22,3	45,5	15,7	4,8	8,6	2,2	0,8	2,04
Recuit O ₂	21,6	46,3	15,9	5,9	8,0	1,9	0,6	2,15

Tableau IV.4 – Composition de la surface du substrat de SnO₂:F analysée par XPS pour différentes préparations de surface. Le témoin correspond à un échantillon de SnO₂:F non recuit et non veilli.

Les résultats présentés sur les Figures IV.14 et IV.17 et les Tableaux IV.2, IV.3 et IV.4 montrent qu'une densité importante de nanofils de ZnO est obtenue sur des substrats de SnO₂ ayant un rapport O_L²⁻/Sn élevé. A l'inverse, une faible densité de nanofils est associée à un faible rapport O_L²⁻/Sn. La stoechiométrie de surface du substrat d'oxyde stannique joue donc un rôle important lors de la nucléation du dépôt de ZnO par MOCVD.

La réactivité des atomes d'oxygène du réseau de la surface du SnO₂ a été reportée lors de l'étude de ce matériau comme capteur de gaz [Saukko 2005]. La disponibilité d'oxygène réactif à la surface du substrat favorise donc la formation de liaison O-Zn, permettant ainsi d'amorcer la croissance du ZnO.

Enfin, il faut noter que les espèces O⁻ et O₂²⁻ sont également très réactives à la surface de l'oxyde stannique. Etant désorbées à 200 °C [Nagasawa 1999], elles ne sont plus présentes à la surface du substrat lors du dépôt par MOCVD qui s'effectue à une température de 400 °C. Cependant, un doute subsiste pour l'espèce O⁻, car la température de désorption reportée à 200 °C dans le cas d'analyses XPS [Nagasawa 1999] n'est pas en accord avec la température caractéristique de désorption de 520 °C reportée dans le cas

de mesures de désorption programmée en température [Yamazoe 1979]. La présence de l'espèce O^- dans les conditions de dépôt ne peut donc pas être catégoriquement écartée. La présence de OH^- dans les conditions du dépôt est peu probable puisque sa désorption s'effectue à une température caractéristique de $400\text{ }^\circ\text{C}$ [Yamazoe 1979].

Cette analyse de la chimie de surface du $\text{SnO}_2\text{:F}$ montre que celle-ci joue un rôle majeur lors de la phase de nucléation des nanofils de ZnO . Il est donc indispensable de maîtriser l'oxydation de la surface du substrat afin d'obtenir une densité de nanofils élevée, compatible avec une importante surface développée par le ZnO . Cette dernière condition est cruciale pour la réalisation de cellules solaires efficaces.

Les résultats obtenus lors de l'élaboration de nanofils de ZnO par MOCVD montrent qu'il est possible de contrôler les paramètres qui déterminent la morphologie d'un dépôt de nanofils, à savoir, leur longueur, leur diamètre et leur densité. La longueur peut être modifiée en ajustant le temps de croissance. Le diamètre dépend des conditions de dépôt et notamment des conditions de sursaturation. Enfin, la densité de nanofils dépend du substrat et de la manière dont a été traitée sa surface.

IV.2 Elaboration par CBD de nanofils ou nanoparticules de ZnO

Cette seconde partie est consacrée à la caractérisation des nanostructures de ZnO synthétisées en solution (CBD). Le premier objectif est d'obtenir des nanofils de ZnO par croissance en solution aqueuse, afin d'obtenir des échantillons de référence. En effet, l'intégration de nanofils de ZnO élaborés par CBD dans des cellules solaires à colorant est largement référencée dans la littérature. Le but n'est donc pas d'étudier la croissance en solution mais plutôt d'établir un point de comparaison pour les nanofils élaborés par MOCVD. Le second objectif est de caractériser les nanoparticules de ZnO, qui seront par la suite déposées à la surface des nanofils pour créer une structure composite, dont la surface développée est bien supérieure à celle des nanofils seuls.

IV.2.1 Nanofils élaborés par CBD

L'élaboration de nanofils par CBD s'effectue en deux étapes telles que présentées lors du Chapitre II page 59. La première est le dépôt, par trempage retrait, puis recuit, d'une couche de germes à la surface du substrat. La seconde est la croissance des nanofils en solution aqueuse de nitrate de zinc et d'hexaméthylènetétramine (HMTA) à 90 °C. Cette solution est renouvelée toute les 3 heures, afin de maintenir la concentration des réactifs.

La Figure IV.19 présente l'observation par MEB de nanofils de ZnO obtenus après 8 bains de croissance de 3 heures chacun. Leur diamètre moyen est de 130 nm et varie entre 40 et 300 nm.

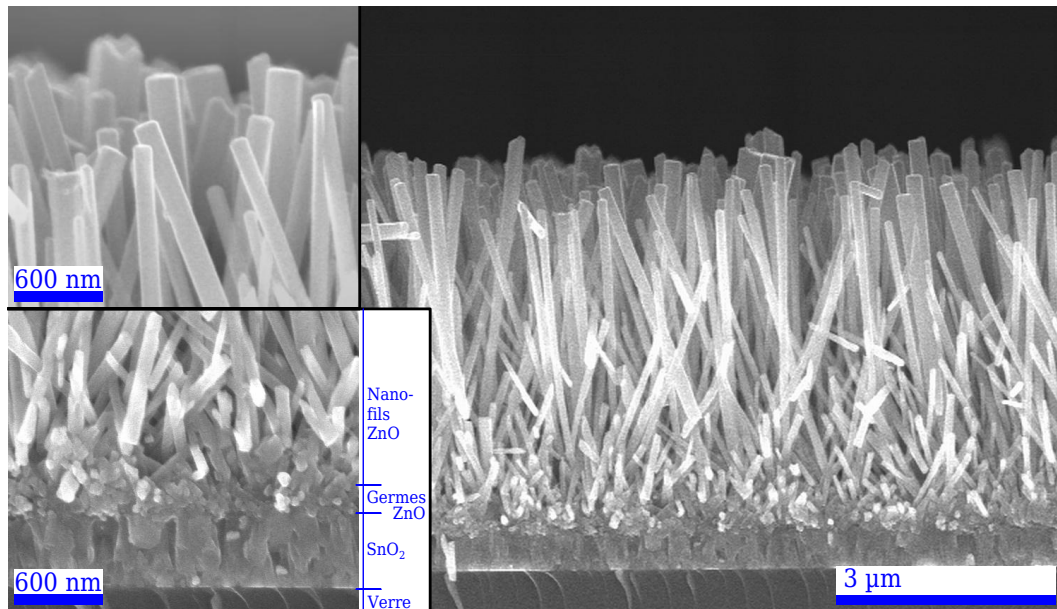


Figure IV.19 – Observation transverse par MEB de nanofils de ZnO crus en solution aqueuse.

La croissance de nanofils de ZnO par dépôt chimique en solution produit des cristaux exempts de défauts étendus, tel que le montre l'observation par MET d'un nanofil (Figure IV.20). Le cliché de diffraction électronique est cohérent avec une croissance des nanofils suivant l'axe c de la phase zincite du ZnO.

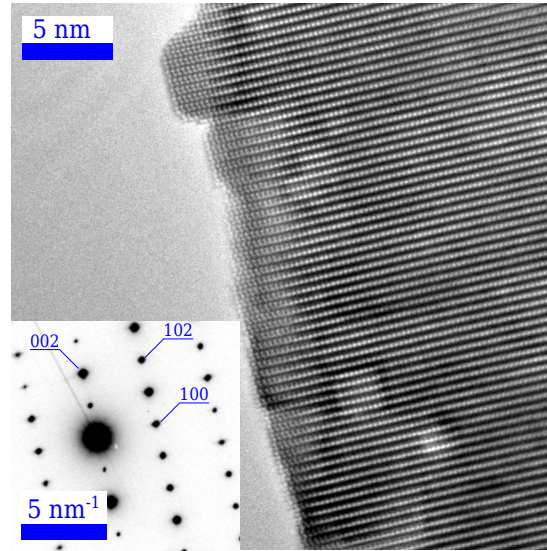


Figure IV.20 – Observation par MET d'un nanofil de ZnO élaboré en solution aqueuse. L'insert présente le diagramme de diffraction électronique associé à une zone du nanofil.

La couche de germes de ZnO d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, visible sur la Figure IV.19, permet d'obtenir une densité élevée de nanofils ainsi qu'une orientation des nanofils quasi perpendiculaire au substrat. Ceci est dû à la texture associée aux plans (002) de la couche de germes. En effet, le diffractogramme (Figure IV.21a) de la couche de germe ne présente que le pic de diffraction associé aux plans (002). Lors de la croissance d'un nanofil à partir d'un germe, l'orientation originelle du germe est conservée par le nanofil. C'est pourquoi les nanofils ont une texture très prononcée associée aux plans (002), comme le montre le Tableau IV.5 qui regroupe les coefficients de textures calculés à partir du diagramme de diffraction des rayons X (Figure IV.21b).

	C_{100}	C_{002}	C_{101}	C_{102}	C_{110}	ς
Aucune texture	1	1	1	1	1	0
Nanofils CBD	0,13	4,72	0,04	0,07	0,04	1,86
Texture parfaite (002)	0	5	0	0	0	2

Tableau IV.5 – Coefficients de texture C_{hkl} et degré de texture ς mesurés pour des nanofils de ZnO élaborés en solution. A titre de comparaison, les valeurs pour une couche non texturée d'une part et pour une couche ayant une texture parfaite associée aux plans (002) d'autre part sont également reportées.

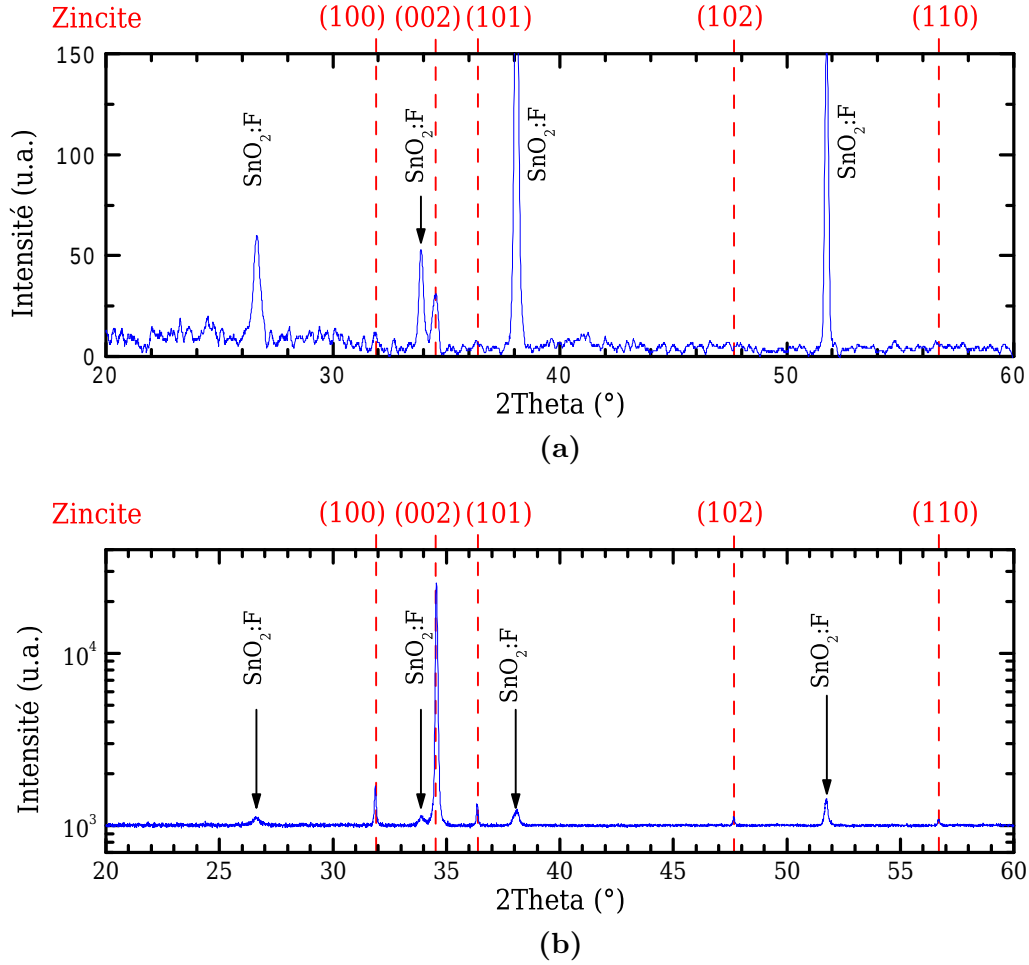


Figure IV.21 – Diagramme de diffraction des rayons X (a) : couche de germes de ZnO déposée à la surface du SnO₂:F, (b) : nanofils de ZnO déposés par CBD à la surface des germes de ZnO.

Ainsi, la méthode de synthèse adoptée permet l'élaboration de nanofils comparables à ceux reportés dans la littérature. De ce fait, la comparaison des performances photovoltaïques des structures obtenues par MOCVD et par CBD ne sera pas biaisée.

IV.2.2 Nanoparticules de ZnO élaborées par CBD

L'élaboration de nanoparticules de ZnO servira à la réalisation des structures composites à partir des échantillons de nanofils. Dans un premier temps, le dépôt de ces nanoparticules a été effectué à la surface d'un substrat de SnO₂:F.

Cette méthode d'élaboration consiste, dans un premier temps, à déposer de l'hydroxyde d'acétate de zinc feuilleté (LHZA) qui, dans un second temps, sera recuit afin d'obtenir du ZnO. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Chapitre II page 61.

Les nanoparticules de ZnO, visibles sur l'observation par MET présentée Figure IV.22a, sont issues de la décomposition de feuillets de LHZA lors du recuit. Ces nanoparticules ont un diamètre moyen de 18 nm. Cette taille est comparable à la taille optimale des nanoparticules de TiO₂ (10–25 nm) couramment utilisées pour la réalisation de cellules solaires à colorant [Barbé 1997].

Le diagramme de diffraction électronique (Figure IV.22b) révèle des cercles associés à la phase zincite du ZnO. L'absence de phase cristalline parasite indique que le LHZA a

été entièrement décomposé lors du recuit. En outre, les observations par MET ne mettent pas en évidence l'existence de phase amorphe, ce qui indique que les produits secondaires de décomposition ont été désorbés et que les nanoparticules obtenues sont uniquement composées de ZnO.

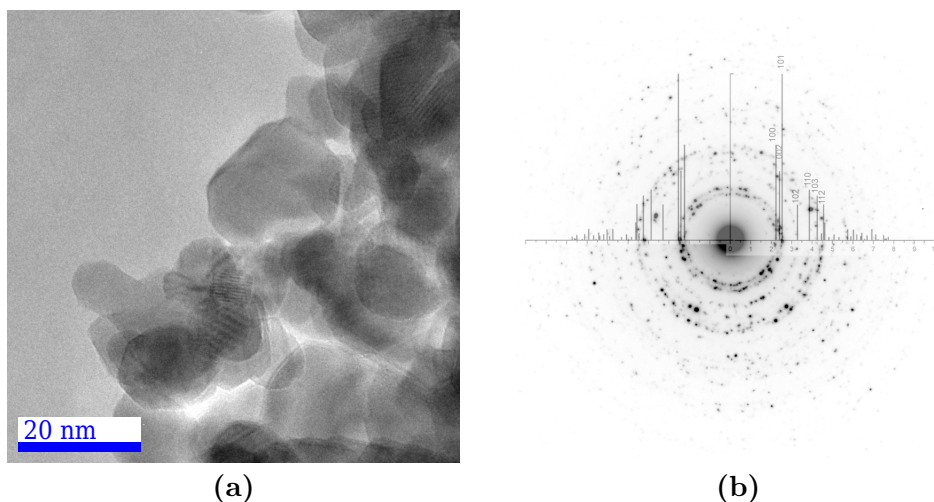


Figure IV.22 – (a) Observation par MET et (b) diagramme de diffraction des électrons de nanoparticules de ZnO obtenues après recuit du LHZA.

Ces nanoparticules de ZnO élaborées par CBD présentent une composition et un diamètre adapté à la réalisation de cellules solaires à colorant. Celles-ci vont, par la suite, être élaborées directement à la surface des nanofils de ZnO, afin de réaliser des structures composites.

IV.3 Structures composites nanofils / nanoparticules

Afin de réaliser des photoanodes de ZnO offrant une grande surface spécifique, des structures composites ont été élaborées en recouvrant les nanofils de ZnO obtenus par MOCVD ou CBD avec du LHZA, lui-même élaboré par CBD. Ensuite, le LHZA est transformé en nanoparticules de ZnO grâce à un recuit thermique. La structure composite en ZnO est donc composée de nanofils recouverts de nanoparticules.

IV.3.1 Composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD

Des nanofils élaborés par MOCVD ont été recouverts de nanoparticules de ZnO afin de réaliser les structures composites qui sont visibles sur la Figure IV.23. L'ajustement du temps de dépôt du LHZA permet de faire varier la charge de nanoparticules incorporées dans la structure et autorise ainsi la synthèse d'une large gamme de photoanodes allant de nanofils seuls (Figure IV.23a) jusqu'à une structure comblée de nanoparticules (Figure IV.23c).

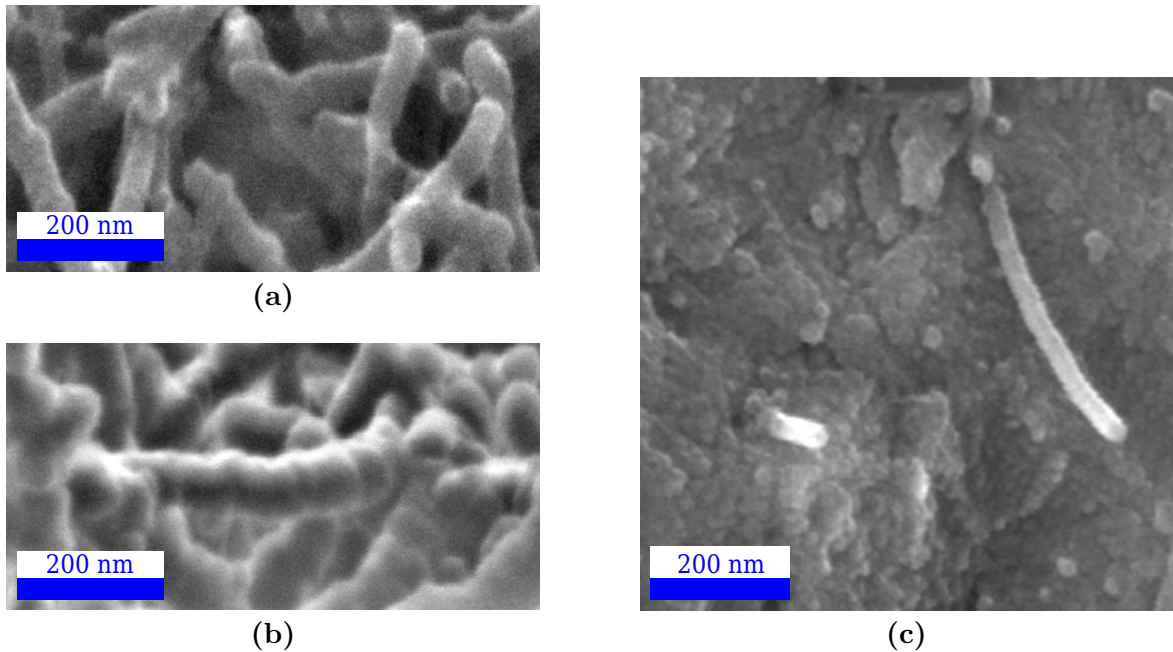


Figure IV.23 – (a) Observation par MEB de nanofils élaborés par MOCVD
 (b) Observation par MEB d'une structure composite formée par des nanofils recouverts par des nanoparticules (temps de croissance des particules : 4 h).
 (c) Observation par MEB d'une structure composite dont le dépôt de nanoparticules de ZnO comble l'espace disponible entre les nanofils tout en laissant une porosité ouverte (temps de croissance des particules : 24 h).

Cette méthode présente l'avantage de produire un dépôt conforme sur toute la longueur des nanofils. De plus, la synthèse des particules *in situ* directement à la surface des nanofils assure un bon contact entre les nanoparticules et les nanofils, contrairement au dépôt de nanoparticules synthétisées *ex situ* puis insérées entre les nanofils [Baxter 2006b].

L'interface entre nanofils et nanoparticules est visible sur la Figure IV.24. La zone de contact est étendue, cependant la croissance des nanoparticules n'est pas épitaxiée. En effet, l'image et les transformées de Fourier du nanofil et de la particule indiquent que leurs orientations sont différentes.

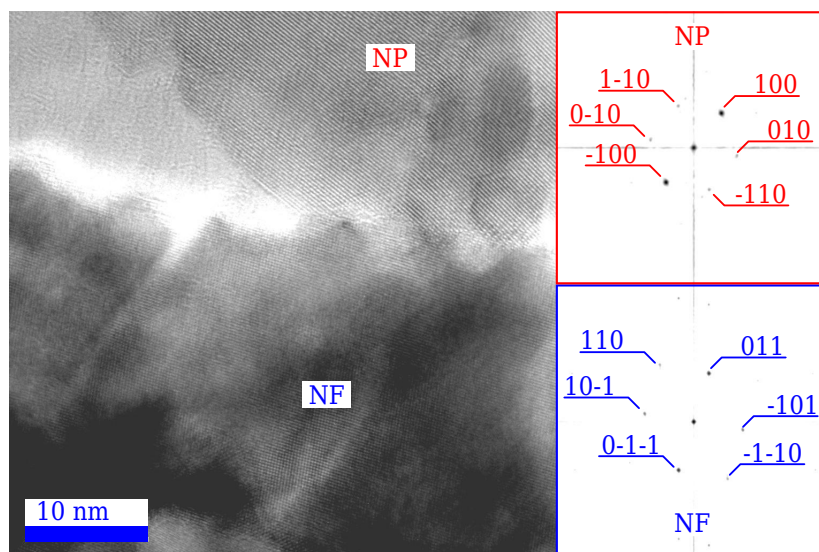


Figure IV.24 – Observation par MET de la zone d'interface entre un nanofil cru par MOCVD et une nanoparticule de ZnO déposée en solution (les inserts montrent les transformées de Fourier de l'image du nanofil et de la nanoparticule).

La différence d'orientation est également confirmée par l'analyse de la texture du matériau reportée dans le Tableau IV.6. Les coefficients de textures ont été obtenus à partir des diffractogrammes présentés sur la Figure IV.25. Les nanofils seuls présentent une texture associée aux plans (002) du fait de leur croissance anisotrope. Une fois les nanofils recouverts de nanoparticules, le degré de texture chute et les coefficients de texture tendent vers 1, comme dans le cas d'une poudre dont les cristallites seraient orientées aléatoirement.

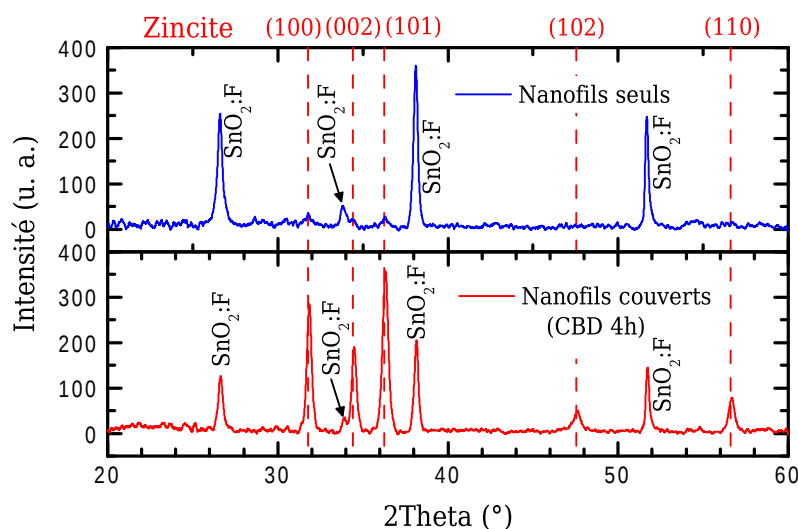


Figure IV.25 – Diagrammes de diffraction des rayons X de nanofils de ZnO élaborés par MOCVD et d'une structure composite dont les nanofils ont été recouverts par des nanoparticules de ZnO.

	C_{100}	C_{002}	C_{101}	C_{102}	C_{110}	ς
Nanofils MOCVD seuls	1,25	2,68	0,48	0,17	0,42	0,92
Nanofils MOCVD couverts (CBD 4h)	1,28	1,22	0,98	0,71	0,81	0,22

Tableau IV.6 – Comparaison de la texture d'un réseau de nanofils de ZnO élaborés par MOCVD et d'un réseau de nanofils recouverts de nanoparticules (C_{hkl} coefficient de texture et ς degré de texture).

Ces structures composites permettent d'augmenter de façon significative la surface développée par le ZnO. De plus, il est possible d'ajuster la porosité de la structure. Ces deux caractéristiques présentent un intérêt particulier pour la réalisation de cellules solaires à colorant. En effet, la première permet d'adsorber une quantité de colorant suffisante pour absorber la lumière incidente, la seconde facilite l'emploi d'électrolyte gélifié ou de transporteurs de lacunes solides.

IV.3.2 Composites nanofils CBD / nanoparticules CBD

Le dépôt de nanoparticules a également été réalisé sur des nanofils élaborés par CBD. Dans ce cas, la structure de ZnO est entièrement obtenue par dépôts chimiques en solution et recuit thermique. Les nanofils employés pour réalisation de ces structures sont semblables à ceux visibles sur la Figure IV.19 page 161. La couche de nanofils crus en solution présentant une porosité faible, la charge de nanoparticules ne peut pas varier dans des proportions aussi importantes que dans le cas des nanofils synthétisés par MOCVD.

La Figure IV.26a présente l'observation par MET de l'interface entre un nanofil et une nanoparticule tous deux élaborés par CBD. Dans ce cas non plus, il n'existe pas de relation d'épitaxie entre les deux structures, comme le montre le cliché de diffraction électronique (Figure IV.26b).

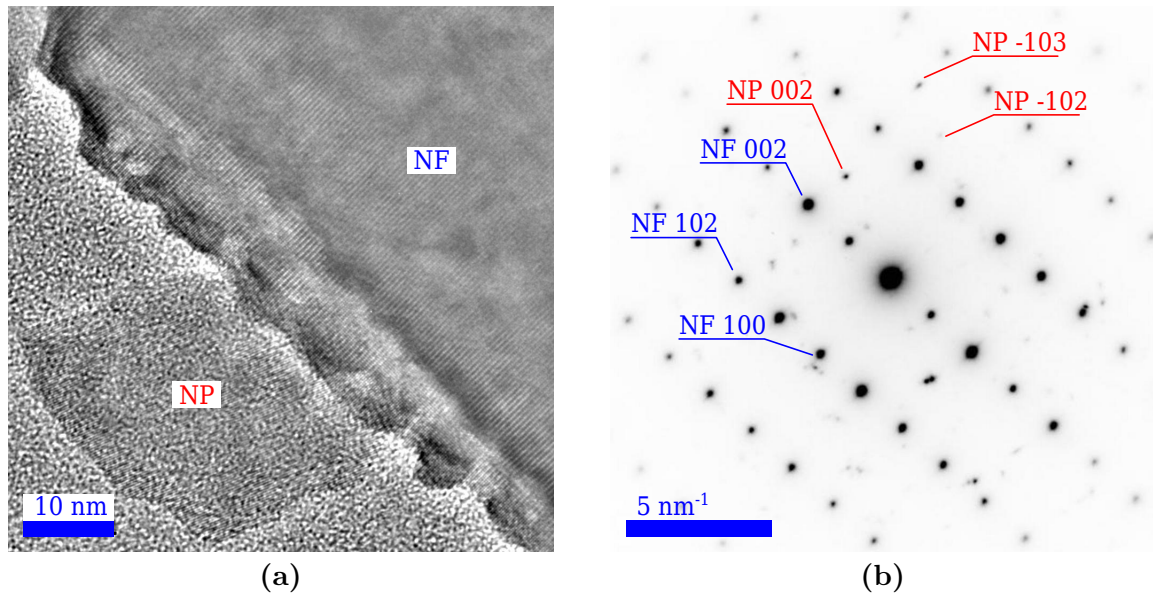


Figure IV.26 – (a) Observation par MET et (b) diagramme de diffraction des électrons de la zone d'interface entre un nanofil et une nanoparticule de ZnO obtenus par dépôt en solution.

Pour plus d'informations sur les composites nanofils CBD / nanoparticules CBD, présentés dans cette section IV.3.2, mais qui n'ont pas été directement réalisés par l'auteur du présent manuscrit, se référer à la publication [Karst 2011].

IV.4 Conclusion

La synthèse de nanostructures de ZnO par différentes méthodes de dépôts chimiques a été présentée dans ce chapitre.

L'élaboration de nanofils par MOCVD en constitue le volet majeur. Celui-ci détaille l'influence des conditions de synthèse sur la morphologie du dépôt. Ensuite, les mécanismes de nucléation et de croissance qui conduisent à la formation, soit de nanofils soit d'une couche mince sont étudiés. Enfin, l'attention a été portée sur le contrôle de la densité de nanofils à la surface du substrat de référence : le $\text{SnO}_2\text{:F}$, dont la chimie de surface a une influence majeure sur la densité de nanofils déposés. Le dépôt par MOCVD permet un contrôle de la morphologie des nanofils.

La seconde partie présente brièvement la synthèse de nanofils et de nanoparticules par CBD suivant des protocoles issus de la littérature.

Enfin, le dépôt de nanoparticules est effectué sur les nanofils de ZnO dans le but de réaliser des structures composites. Ces dernières développent une surface plus importante que celle des nanofils et présentent de ce fait un intérêt supérieur pour la fabrication de cellules solaires à colorant qui font l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE V

Etude des cellules solaires à colorant à base de ZnO nanostructuré

Sommaire

V.1 Cellules solaires réalisées à partir de nanofils de ZnO	170
V.1.1 Réalisation des cellules	170
V.1.2 Performances photovoltaïques des différents nanofils de ZnO . .	171
V.1.3 Recombinaison et transport des électrons dans les nanofils de ZnO	173
V.1.4 Bilan des cellules solaires constituées de nanofils de ZnO	179
V.2 Cellules solaires à photoanodes de ZnO composites nanofils	
MOCVD / nanoparticules CBD	180
V.2.1 Morphologie des photoanodes	180
V.2.2 Performance photovoltaïque des structures composites nanofils	
MOCVD / nanoparticules CBD	181
V.2.3 Caractérisation des cellules par spectroscopie d'impédance . . .	182
V.2.4 Analyse des performances photovoltaïques des cellules composites	187
V.3 Cellules solaires composites tout CBD et cellules de référence	190
V.3.1 Cellules solaires composites nanofils CBD / nanoparticules CBD	190
V.3.2 Cellules de référence à nanoparticules de ZnO	192
V.4 Conclusion	194

Dans cette dernière partie, les cellules solaires à colorant, réalisées à partir de l'électrode transparente de $\text{SnO}_2\text{:F}$ et des nanostructures de ZnO présentées précédemment, vont être caractérisées. Le but est de quantifier l'influence de la morphologie et de l'architecture de la couche poreuse nanostructurée d'oxyde de zinc sur les performances photovoltaïques de la cellule solaire.

V.1 Cellules solaires réalisées à partir de nanofils de ZnO

V.1.1 Réalisation des cellules

Ici, deux types de cellules ont été étudiés en particulier. Elles comportent une photoanode constituée de nanofils de ZnO élaborés soit par CBD, soit par MOCVD. La Figure V.1 montre une vue en coupe des films de nanofils utilisés pour la confection des photoanodes. Les nanofils élaborés par CBD ont une longueur moyenne de $3,6\mu\text{m}$ et ont été obtenus après une croissance de 8 bains de 3 heures. Les films élaborés par MOCVD présentent une épaisseur moyenne de $3,2\mu\text{m}$ et ont été obtenus avec des conditions de croissance standard après l'injection de 10000 microgouttelettes de précurseur.

Outre les cellules incorporant des nanofils de ZnO, des cellules réalisées avec des nanoparticules de ZnO ont également été caractérisées. La couche de nanoparticules est obtenue par étalage d'une pâte colloïdale à l'aide d'une lame de rasoir (doctor blading). Du ruban adhésif est utilisé comme guide et permet d'obtenir une épaisseur de film homogène. La pâte est constituée de 10 % (pourcentage massique) de nanoparticules de ZnO (Sigma Aldrich référence 544906) et de 5 % d'hydroxypropyl cellulose, utilisé comme agent épaississant dans de l'éthanol. Une fois déposées, les particules sont frittées à 450°C pendant 30 min sous air. L'épaisseur de la couche de ZnO ainsi obtenue, d'environ $3,1\mu\text{m}$, est comparable à celle des films de nanofils.

La coloration du ZnO a été effectuée durant 1 h dans une solution de N719 à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. L'électrolyte TG-50 (voir Chapitre II page 63) a été utilisé, car les caractérisations réalisées sur ces cellules nécessitent que ces dernières soient stables pendant au moins une heure. Des contre-électrodes de $\text{SnO}_2\text{:F}$ recouvertes d'un film de platine de 15 nm ont été employées.

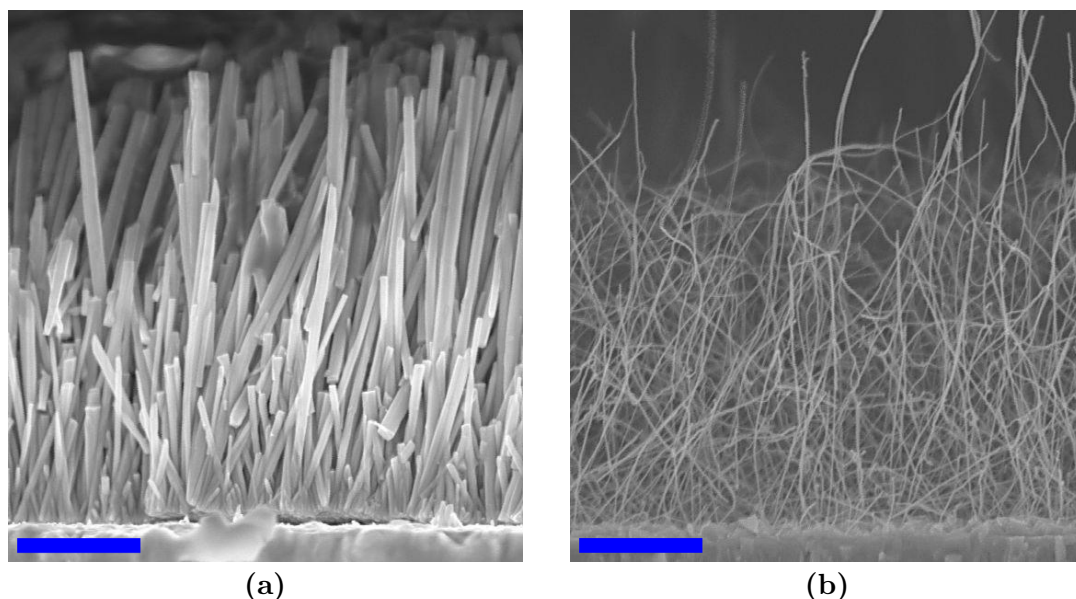


Figure V.1 – Observation MEB (vue en coupe) des films minces de nanofils de ZnO utilisés pour la réalisation des cellules solaires : (a) film élaboré par CBD, (b) film élaboré par MOCVD.
(Les barres d'échelles équivalent à $1\mu\text{m}$).

V.1.2 Performances photovoltaïques des différents nanofils de ZnO

La Figure V.2 montre les caractéristiques $J(V)$ des deux types de cellules réalisées à partir de nanofils. Les paramètres extraits de ces mesures sont reportés dans le Tableau V.1. La tension de circuit ouvert V_{oc} et le facteur de forme ff sont comparables pour ces cellules. La principale différence se situe au niveau de la densité de courant de court-circuit J_{sc} , qui est 7 fois plus importante pour les cellules incorporant des nanofils élaborés par CBD que pour celles incorporant des nanofils élaborés par MOCVD. Cette différence se retrouve logiquement au niveau des rendements de conversion des cellules solaires CBD et MOCVD, qui sont respectivement de 0,27 % et 0,04 %.

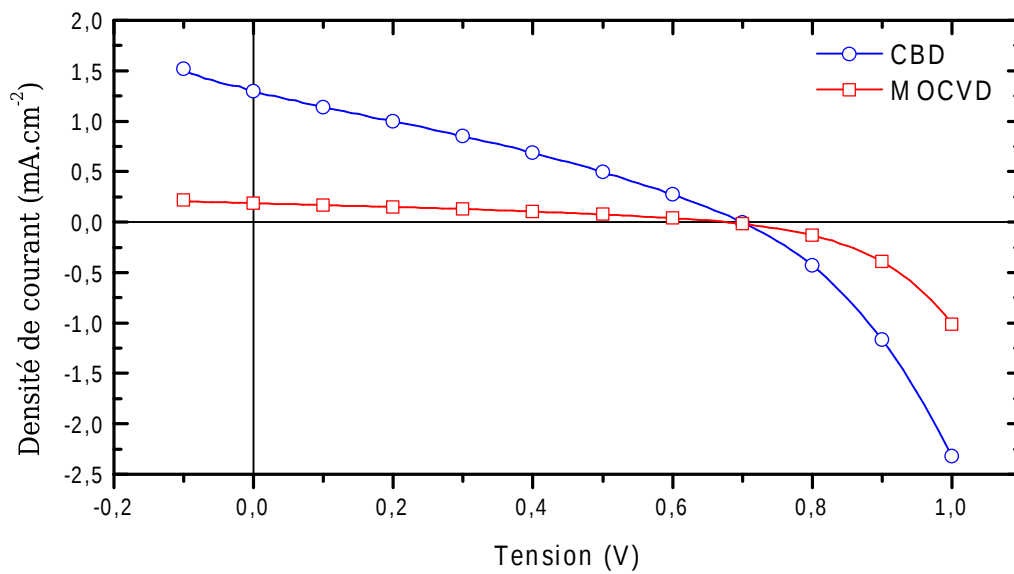


Figure V.2 – Caractéristiques $J(V)$ sous éclaircissement (100mW.cm^{-2} AM1.5) des cellules solaires à colorant constituées de nanofils élaborés soit par CBD soit par MOCVD.

Méthode de croissance	η (%)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff	LHE	$IPCE$ à $\lambda = 525 \text{ nm}$	$APCE$
CBD	0,27	1,29	0,70	0,30	0,58	0,13	0,22
MOCVD	0,04	0,19	0,68	0,33	0,15	0,03	0,17

Tableau V.1 – Comparaison des performances de cellules solaires à colorant constituées de nanofils de ZnO élaborés par CBD ou MOCVD.

La faible densité de courant de court-circuit des cellules à base de nanofils MOCVD est due à une faible absorbance lumineuse, comme on peut l'apprécier sur la Figure V.3. Cette dernière présente l'absorbance du colorant N719 chimisorbé à la surface des nanofils en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Les spectres présentent deux extréma d'absorbance, situés à 400 et 525nm qui sont attribuables au N719 [Wang 2004b]. La chute brutale d'absorbance observée vers 375nm est due à l'absorption de la lumière par le ZnO par des transitions électroniques inter-bandes. Elles se produisent principalement

pour des énergies supérieures à 3,3 eV [Gao 2006], soit des longueurs d'onde inférieures à 376 nm.

Cette différence d'absorbance peut être expliquée par deux facteurs :

- La surface développée par les deux structures de ZnO est différente. Comme on peut le constater sur la Figure V.1, le dépôt obtenu par CBD est constitué de nanofils ayant un diamètre compris entre 70 et 150 nm ainsi qu'une densité de 35–40 μm^{-2} . Il développe donc une surface plus importante que le dépôt obtenu par MOCVD constitué de nanofils plus fins, présentant un diamètre moyen de 20 nm et surtout une porosité plus grande. Une surface développée par le ZnO plus importante permet d'adsorber une plus grande quantité de colorant.
- La diffusion de la lumière n'est pas la même dans ces deux types de structures, comme en témoigne leur aspect visuel. En effet, les films de nanofils élaborés par CBD sont blancs, alors que ceux élaborés par MOCVD sont transparents. Ceci est en accord avec le diamètre des nanofils obtenus par ces deux méthodes, les nanofils MOCVD étant trop fins pour diffuser efficacement la lumière visible [Ferber 1998]. Une plus forte diffusion de la lumière augmente le trajet optique à travers la couche colorée et donc son absorbance.

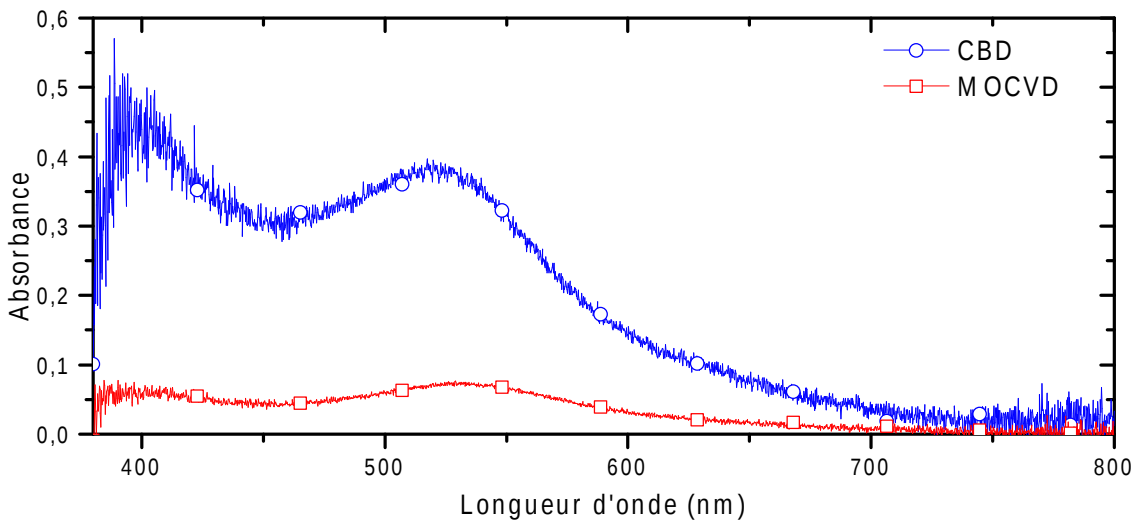


Figure V.3 – Absorbance de la lumière dans le domaine visible par le colorant adsorbé sur les nanofils de ZnO. Un photoanode non colorée a été utilisée comme référence.

La Figure V.4a présente le rendement de collecte des photons par le colorant (LHE), calculé à partir des mesures d'absorbance. Cette figure présente également le rapport entre le nombre d'électrons collectés en situation de court-circuit et le nombre de photons incidents ($IPCE$). La LHE des structures élaborées par CBD présente une valeur de 0,58 à la longueur d'onde du pic d'absorbance du colorant (525 nm), tandis que celle des structures élaborées par MOCVD est seulement de 0,15. Cependant, l'efficacité quantique interne, $APCE = \frac{IPCE}{LHE}$ qui est visible sur la Figure V.4b, des deux types de structures est comparable puisque la valeur de l' $APCE$ à 525 nm est de 0,22 et 0,17 pour les nanofils crus par CBD et MOCVD respectivement. Ceci indique que les performances intrinsèques de chacune des deux structures sont équivalentes, l'écart de rendement de conversion est simplement attribuable à la différence de surface développée par ces deux structures. Les valeurs de l' $APCE$ obtenues pour les structures MOCVD au-delà de 650 nm sont

entachées d'une grande incertitude, car la *LHE* et l'*IPCE* sont très faibles dans cette gamme de longueurs d'onde.

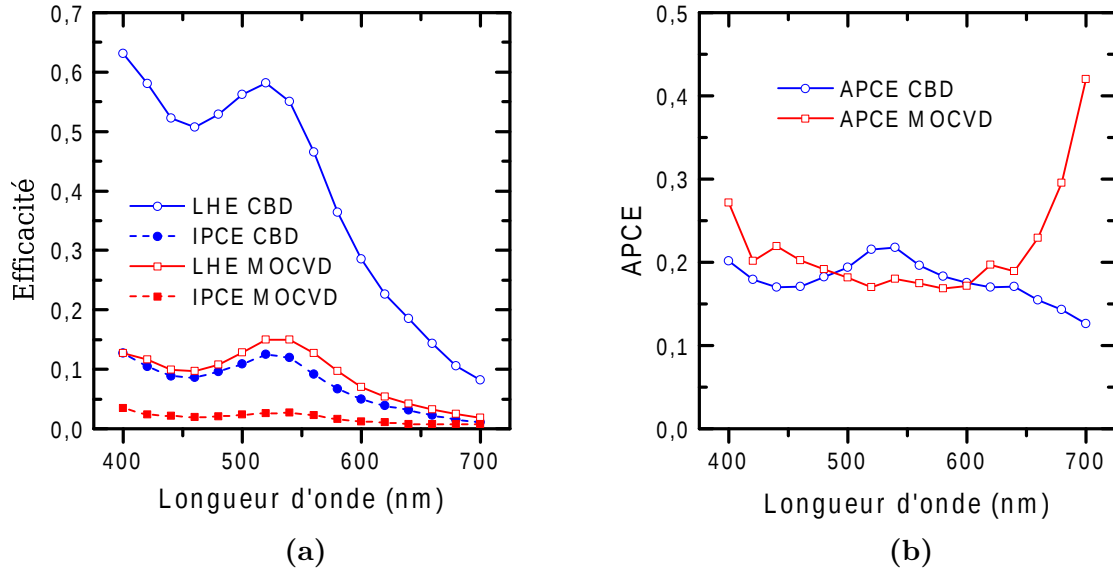


Figure V.4 – (a) Efficacité de collecte de la lumière (*LHE*) et de conversion d'un photon en courant (*IPCE*), (b) Efficacité quantique interne des cellules à base de nanofils.

V.1.3 Recombinaison et transport des électrons dans les nanofils de ZnO

Afin d'estimer la longueur de diffusion des électrons photogénérés dans les structures de nanofils, des mesures de la réponse des cellules en courant ou en tension suite à une faible perturbation créneau de l'éclairement ont été réalisées, telles que présentées au Chapitre II page 83.

V.1.3.a Phénomènes électroniques transitoires dans les cellules solaires à colorant

Sous certaines conditions, la mesure de la tension de circuit ouvert en fonction du temps, après une perturbation de l'éclairement, permet d'étudier la recombinaison des charges photogénérées. Le système est schématisé sur la Figure V.5.

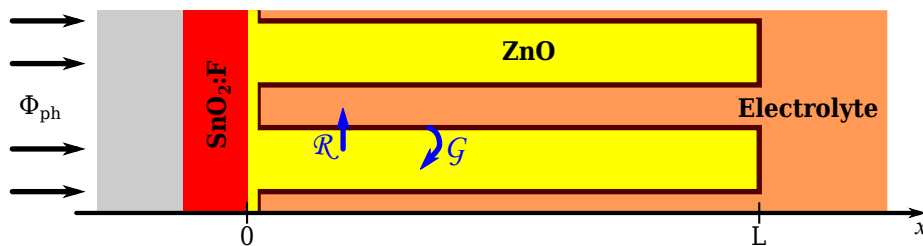


Figure V.5 – Schéma du système étudié.

L'équation de continuité des charges photogénérées peut s'écrire de la manière suivante dans le cas d'un semi-conducteur [Cao 1996] :

$$\frac{\partial \tilde{n}(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} + \mathcal{G}(x, t) - \mathcal{R}(x, t) \quad (\text{V.1})$$

où t est le temps, x la coordonnée suivant l'épaisseur L de la couche de semi-conducteur, \tilde{n} la densité de photoélectrons, J la densité de courant, e la charge élémentaire, enfin, \mathcal{G} est le terme de photogénération des charges et \mathcal{R} le terme de recombinaison de ces charges.

\mathcal{G} peut être approximé par la loi de Beer-Lambert :

$$\mathcal{G}(x, t) = \Phi_{ph}(t) \alpha \exp(-\alpha x) \quad (\text{V.2})$$

Φ_{ph} étant le flux de photons incidents et α la constante effective d'absorption du colorant.

\mathcal{R} prend la forme suivante si l'on suppose que ce terme est proportionnel au nombre de porteurs photogénérés [Soedergren 1994] :

$$\mathcal{R}(x, t) = \frac{\tilde{n}(x, t)}{\tau_n} \quad (\text{V.3})$$

τ_n est la constante de temps de recombinaison des électrons photogénérés supposée constante. En général, il est nécessaire de prendre en compte une dépendance en \tilde{n} de τ_n [Bisquert 2004] [Cameron 2005]. Dans notre cas, le système étant soumis à une faible perturbation, τ_n peut être considérée comme constante.

Le laser utilisé ayant une longueur d'onde de 685 nm, l'absorbance de la lumière par le colorant est très faible ($< 0,05$), comme on peut le voir sur la Figure V.3, ce qui implique que $\exp(-\alpha L) \simeq 0,9$. Il est alors légitime de négliger la dépendance en x de \mathcal{G} . Qui plus est, en conditions de circuit ouvert, les conditions aux limites sont $J(x=0) = J(x=L) = 0$ (valables s'il n'y a pas de contact direct entre le $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ et l'électrolyte [Cameron 2005]), ce qui impose que \tilde{n} n'a plus de dépendance en x .

Pour une modulation créneau de la lumière, de type $\Phi_{ph,0} - \Delta\Phi_{ph}\mathcal{H}(t)$ où $\mathcal{H}(t)$ est la fonction de Heaviside, l'équation de continuité se réécrit :

$$\frac{\partial \tilde{n}(t)}{\partial t} = -\frac{\tilde{n}}{\tau_n} + \alpha (\Phi_{ph,0} - \Delta\Phi_{ph}\mathcal{H}(t)) \quad (\text{V.4})$$

et devient :

$$-\frac{\partial \Delta\tilde{n}(t)}{\partial t} = \frac{\Delta\tilde{n}}{\tau_n} - \alpha \Delta\Phi_{ph}\mathcal{H}(t) \quad (\text{V.5})$$

en effectuant le changement de variable $\tilde{n}(t) = \tilde{n}_0 - \Delta\tilde{n}(t)$ où \tilde{n}_0 est la densité d'électrons pour les temps négatifs (état stationnaire avant modulation) et $\Delta\tilde{n}(t)$ est la réponse de la densité d'électrons suite à la perturbation, qui est donc nulle pour les temps négatifs.

La solution de cette équation est :

$$\Delta\tilde{n}(t) = -\alpha \Delta\Phi_{ph} \tau_n \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right) \mathcal{H}(t) \quad (\text{V.6})$$

La tension de circuit ouvert dépend de la différence d'énergie libre des électrons dans l'oxyde $E_{F,sc}$ et dans l'électrolyte $E_{F,redox}$:

$$eV_{oc} = E_{F,sc} - E_{F,redox} \quad (V.7)$$

L'énergie $E_{F,redox}$ peut être prise comme constante car la densité d'espèces redox est très élevée comparée à la densité d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur. L'énergie $E_{F,sc}$ peut être réécrite sous la forme suivante :

$$E_{F,sc} = E_{BC} + k_B T \ln \left(\frac{\tilde{n} + n_n}{N_{BC}} \right) \quad (V.8)$$

avec E_{BC} l'énergie du bas de la bande de conduction et N_{BC} la densité effective d'états de la bande de conduction de l'oxyde. n_n est la densité de porteurs dans la bande de conduction dans le noir, qui peut être négligée par rapport à la densité de photoélectrons en situation de circuit ouvert. Dans ces conditions :

$$eV_{oc}(t) = E_{BC} + k_B T \ln \left(\frac{\tilde{n}(t)}{N_{BC}} \right) - E_{F,redox} \quad (V.9)$$

En effectuant un changement de variable similaire au précédent puis un développement limité de la fonction logarithme au premier ordre, la variation de la tension de circuit ouvert ΔV_{oc} suit une loi exponentielle décroissante [Nakade 2005b] :

$$\Delta V_{oc}(t) \propto \exp \left(\frac{-t}{\tau_n} \right) \quad (V.10)$$

Ainsi, en étudiant la décroissance de la V_{oc} suite à une perturbation de l'éclairement, il est possible d'accéder au temps de recombinaison des photoélectrons.

Les phénomènes de transports peuvent aussi être étudiés de la même façon en mesurant le courant de court-circuit. Dans l'oxyde nanostructuré, la diffusion des électrons est fortement influencée par les défauts structuraux du semi-conducteur ainsi que par les interactions avec les charges à la surface de l'oxyde, qui donnent lieu à l'existence de niveaux de pièges dont l'énergie est située dans la bande interdite du semi-conducteur. Ceci donne lieu à une dépendance du coefficient de diffusion avec la densité de porteurs et conduit à une fonction de transfert non triviale entre l'intensité lumineuse et le courant de court-circuit [Dloczik 1997]. Cependant, à faible fréquence, la réponse en courant $\Delta J(t)$ peut être réécrite sous la forme suivante [van de Lagemaat 2001] :

$$\Delta J_{sc}(t) \propto \exp \left(\frac{-t}{\tau_j} \right) \quad (V.11)$$

τ_j est la constante de temps de décroissance du courant, qui dépend du temps caractéristique de transport τ_d et de recombinaison τ_n [Schlichthorl 1999] :

$$\frac{1}{\tau_j} = \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_n} \quad (V.12)$$

Dans la majorité des cas $\tau_n \gg \tau_j$, ce qui permet d'effectuer la simplification suivante :

$$\tau_j \underset{\tau_n \gg \tau_j}{\simeq} \tau_d \quad (V.13)$$

Les mesures effectuées permettent donc d'obtenir τ_n et τ_d à l'aide d'ajustements exponentiels des courbes expérimentales.

V.1.3.b Mesure des constantes de temps

La Figure V.6 présente les courbes de tension et de courant transitoires mesurées suite à une faible modulation créneau de l'intensité lumineuse (front descendant). Toutes les courbes peuvent être ajustées par une fonction exponentielle décroissante avec une constante de temps unique comme le montrent les ajustements réalisés, de type $y = A \exp\left(\frac{-t}{B}\right) + C$ (A, B et C étant trois constantes). Cependant, une légère déviation a pu être observée pour des temps très courts ($t < 0,2B$), notamment pour les intensités lumineuses les plus fortes. Un tel comportement a déjà été reporté dans des travaux antérieurs [O'Regan 2006] [Tornow 2007] et ne remet pas en cause les mesures.

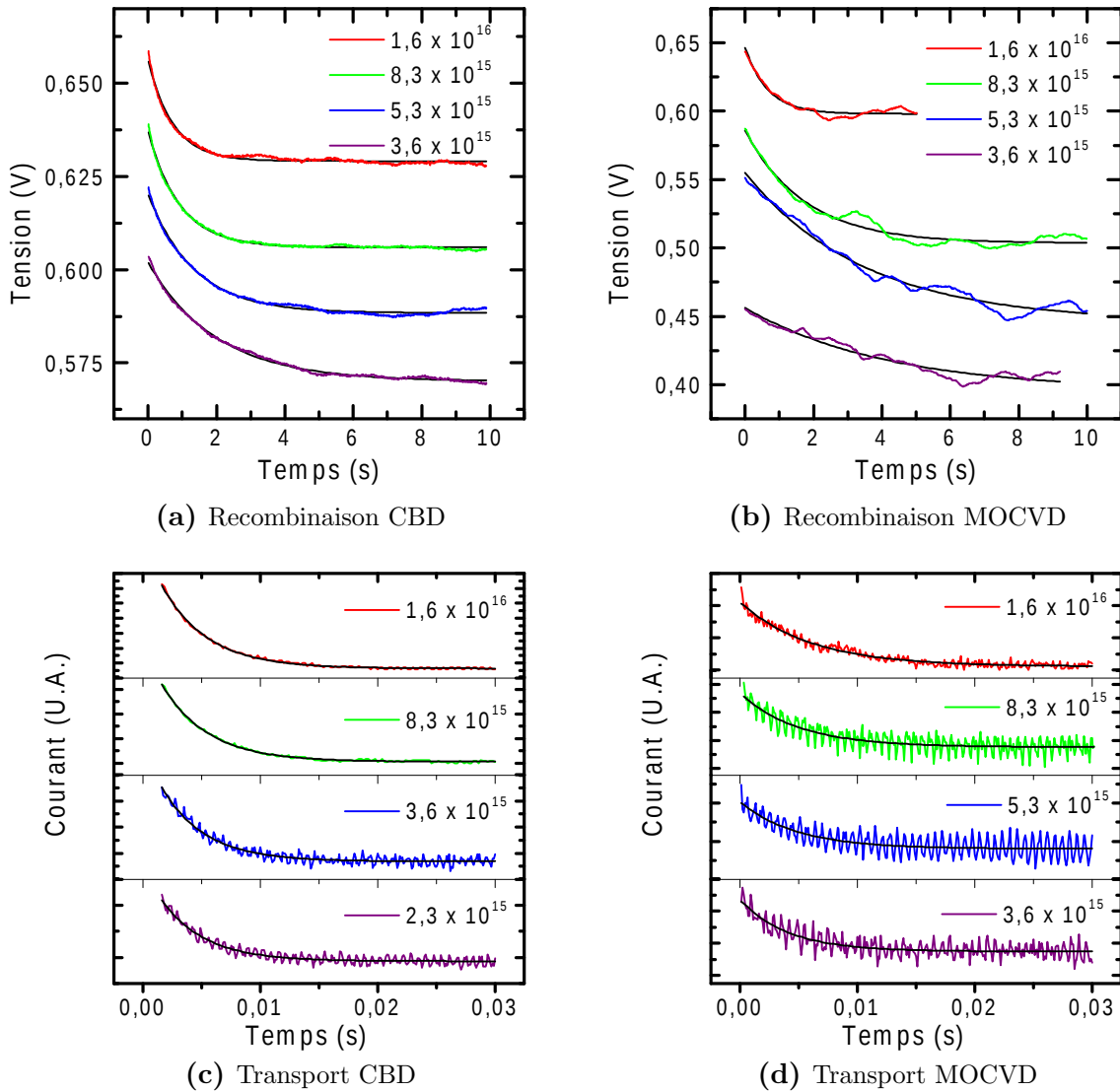


Figure V.6 – (a) et (b) : Décroissances transitoires de la tension de circuit ouvert de cellules incorporant des nanofils élaborés par CBD (a) ou par MOCVD (b) suite à une diminution de l'éclairement de 5% pour différents flux de photons ($\lambda = 685 \text{ nm}$) donnés en $\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

(c) et (d) : Décroissances transitoires du courant de court-circuit mesurées dans les mêmes conditions. Les courbes noires représentent les ajustements par une décroissance exponentielle simple.

Les constantes de temps de recombinaison et de transport, mesurées pour différents éclaircissements, sont reportées sur la Figure V.7.

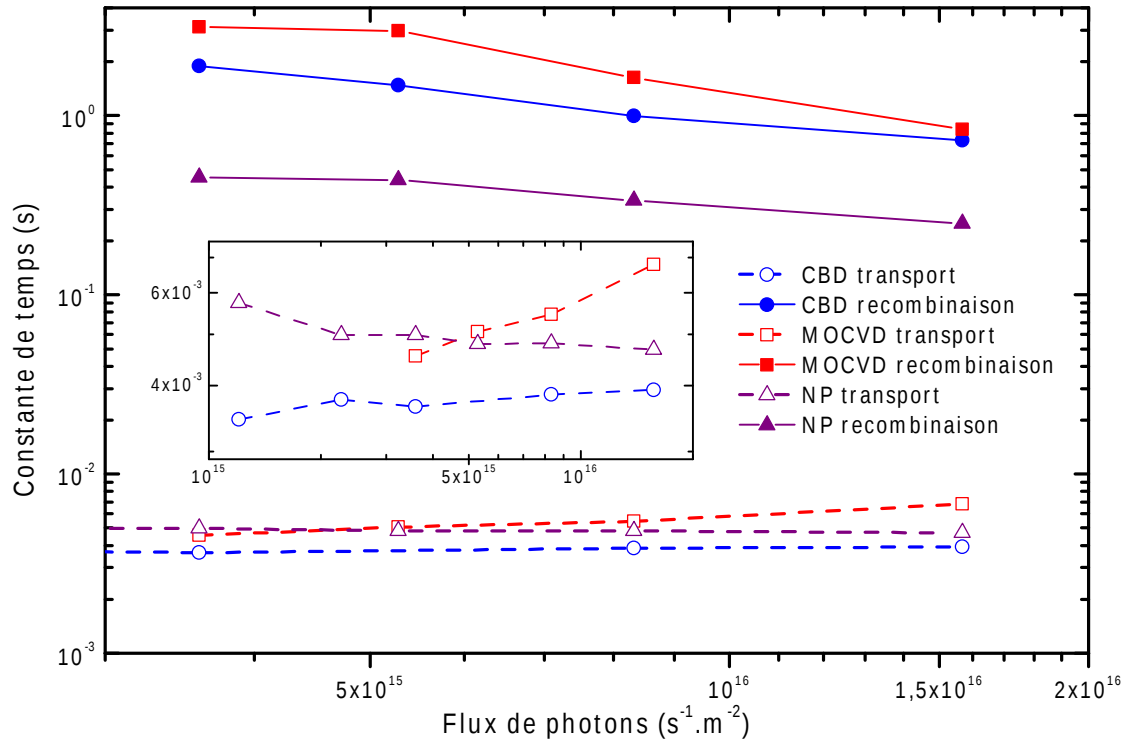


Figure V.7 – Temps caractéristiques de transport et de recombinaison des électrons photogénérés pour trois types de cellules solaires mesurés à différentes intensités lumineuses. L'insert montre les temps de transport pour une gamme d'éclairement plus large.

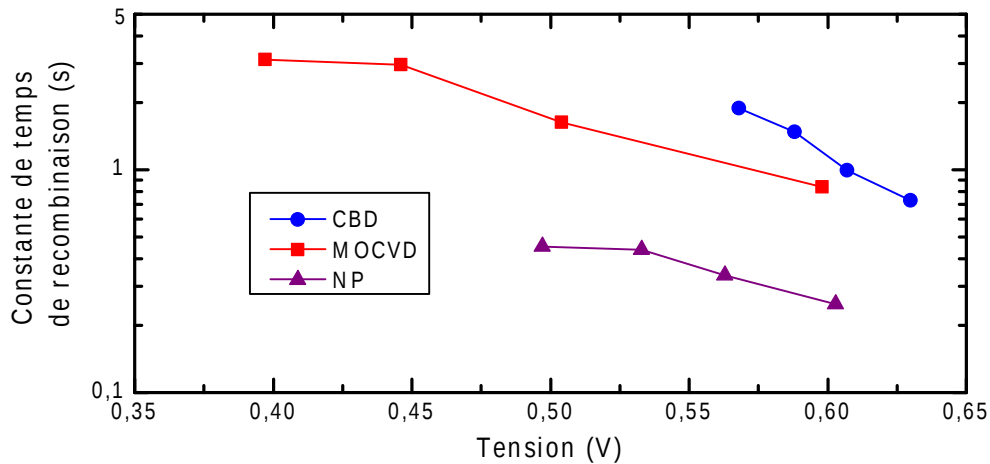


Figure V.8 – Comparaison du temps de recombinaison des électrons photogénérés pour trois cellules, en fonction de la tension de circuit-ouvert.

Comme le temps de recombinaison dépend de la densité de porteurs \tilde{n} [Bisquert 2004], il convient de les comparer pour des densités de porteurs équivalentes, ce qui correspond, d'après l'Equation V.9, à des V_{oc} équivalentes et non à des intensités lumineuses égales. Ainsi, les constantes de temps de recombinaison sont reportées en fonction de la tension

de circuit ouvert de la cellule sur la Figure V.8. Pour une tension de 0,6 V, les cellules à base de nanofils élaborés par CBD ou MOCVD présentent un temps de recombinaison significativement plus élevés (respectivement 0,99s et 0,83s) que celles à base de nanoparticules (0,25s). Ceci indique que les électrons photogénérés ont une durée de vie 3 à 4 fois plus longue dans des nanofils de ZnO que dans des nanoparticules du même matériau et dans les mêmes conditions expérimentales.

Cette différence de temps de recombinaison entre une structure de nanofils et une structure de nanoparticules est observée dans le cas du ZnO [Martinson 2006] [Wong 2009], mais également celui du TiO₂ [Wang 2011]. Elle pourrait être due à une différence du rapport surface / volume de ZnO entre les nanofils et les nanoparticules [Martinson 2006], mais cette distinction n'est pas valable entre les nanofils MOCVD dont le diamètre est d'environ 20 nm et les nanoparticules utilisées pour cette étude, dont la taille est inférieure à 100 nm. En outre, la porosité plus importante, plus ouverte et moins tortueuse des structures filaires favoriserait la diffusion des ions I₃⁻ hors de la couche de nanofils et ainsi l'éloignement de ces accepteurs d'électrons des sites de recombinaisons, augmentant de ce fait la durée de vie des photoélectrons [Ghadiri 2010].

La diminution du temps de vie des électrons photogénérés dans le semi-conducteur lors de l'augmentation de l'intensité lumineuse ou de la densité de porteurs est un comportement typique des cellules solaires à colorant et est reportée dans le cas du ZnO comme du TiO₂. Ceci vient du fait que le taux de recombinaison \mathcal{R} ne suit pas une loi du premier ordre mais d'un ordre plus élevé noté ξ [Zaban 2003] :

$$\mathcal{R} = k_r \tilde{n}^\xi = \frac{\tilde{n}}{\tau_n(\tilde{n})} \iff \tau_n^{-1}(\tilde{n}) = k_r \tilde{n}^{\xi-1} \iff \xi = 1 + \frac{k_B T}{e} \frac{d \ln \tau_n^{-1}}{d V_{oc}} \quad (V.14)$$

Avec k_r la constante de réaction de recombinaison. Le passage de la seconde à la troisième relation s'effectue à l'aide de l'équation V.9 en réécrivant $\ln \tau_n^{-1}(V_{oc}) = \ln k_r + (\xi - 1) \left(\frac{e}{k_B T} V_{oc} + cte \right)$. Dans cette étude les valeurs de ξ , respectivement de 1,4 ; 1,15 et 1,2 pour les nanofils CBD, les nanofils MOCVD et les nanoparticules, sont proches de la valeur de 1,4 obtenue pour des nanoparticules de TiO₂ [Zaban 2003].

Le temps de transport, quant à lui, varie peu suivant l'éclairement ou le type de cellule, comme on peut le voir sur la Figure V.7. Ce comportement reflète la limitation de cette méthode pour mesurer la dynamique des charges dans la nanostructure de ZnO. En effet, si la résistance de l'oxyde nanostructuré devient faible par rapport à la résistance des autres éléments placés en série, alors la réponse en courant ne correspond plus au transport des électrons dans l'oxyde nanostructuré mais à leur transport à travers l'élément limitant [O'Regan 2006]. Ce phénomène est appelé limitation RC. Il est observé dans le cas de structures favorisant un transport rapide des porteurs photogénérés tels que les nanofils de ZnO [Galoppini 2006] ou de TiO₂ [Wang 2011], mais également pour des nanoparticules lorsque l'éclairement est équivalent à un éclairement standard AM1.5 [Wang 2011]. Les résultats concernant la mesure du temps de transport, présentés sur la Figure V.7, ne permettent donc pas de conclure de manière absolue sur l'efficacité de transport des électrons dans les différentes structures de ZnO. Cependant, pour les structures formées de nanoparticules, le temps de transport augmente lorsque l'intensité lumineuse diminue. Ce comportement est dû au fait que la résistance de la couche de nanoparticules augmente significativement par rapport aux autres éléments séries, à faible éclairement. On peut observer un comportement inverse pour les structures nanofils, ce qui indique que le transport électronique est plus rapide dans ce type de structure que dans le cas de nanoparticules [Martinson 2006].

Du fait de la limitation RC de la mesure du temps de transport, mais également, du fait de la mesure des temps de transport et de recombinaison dans deux états différents (respectivement court-circuit et circuit ouvert), le calcul exact du rendement de collecte des photoélectrons injectés dans l'oxyde η_{col} n'est pas possible. Cependant, il est possible d'en estimer une valeur minimale en situation de court-circuit à l'aide de la formule suivante [van de Lagemaat 2000] :

$$\eta_{col} = 1 - \frac{\tau_j}{\tau_n} \quad (V.15)$$

Sur la Figure V.7, on peut voir qu'il y a au moins deux décades d'écart entre les temps de transport et de recombinaison, ce qui indique qu'en conditions de court-circuit, le rendement de collecte est proche de l'unité. Dans ces conditions, les faibles efficacités quantiques internes *APCE* reportées dans le Tableau V.1 sont causées par un rendement d'injection ϕ_{inj} de l'ordre de 0,2 ($APCE = \eta_{col} \times \phi_{inj}$). Ces valeurs sont très faibles par rapport à celles reportées dans le cas du TiO_2 , qui sont alors de l'ordre de l'unité. Ceci pourrait être expliqué par la faible stabilité chimique du ZnO vis-à-vis des groupements acides du colorant N719, qui conduit à la formation d'agrégats. Ces derniers peuvent absorber des photons, mais ne sont pas connectés électriquement au ZnO. De ce fait, les porteurs photogénérés dans ces agrégats ne sont pas injectés dans l'oxyde et ne peuvent être collectés. Ce problème d'interactions ZnO–N719 a été reporté à plusieurs reprises [Keis 2000][Keis 2002] et est un frein au développement de cellules solaires à colorant à base de ZnO.

V.1.4 Bilan des cellules solaires constituées de nanofils de ZnO

Le rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires à colorant employant des photoanodes composées uniquement de nanofils de ZnO est médiocre. La principale limitation se situe au niveau du courant de court-circuit, très faible comparé à celui d'une cellule élaborée à base de nanoparticules de TiO_2 . Cette différence s'explique notamment par le fait que l'élaboration de nanofils développant autant de surface que les couches de nanoparticules n'est pas triviale et requiert des nanofils à haut rapport d'aspect ayant, de plus, une forte densité. Ces deux critères n'ont pas pu être obtenus par les différentes méthodes d'élaboration. Afin d'augmenter la surface développée par la structure de ZnO, les structures composites nanofils / nanoparticules ont été intégrées dans des cellules solaires à colorant. Ces dernières font l'objet de la suite de ce chapitre.

V.2 Cellules solaires à photoanodes de ZnO composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD

V.2.1 Morphologie des photoanodes

Les photoanodes, utilisées pour la fabrication des cellules solaires, ont été réalisées à partir de nanofils élaborés par MOCVD puis recouverts avec des nanoparticules déposées par CBD. Trois structures en ZnO ont été testées en particulier :

- des nanofils seuls
- des nanofils recouverts d'une à deux couches de nanoparticules (nanofils couverts : CBD 4h)
- des nanofils recouverts de nanoparticules qui occupent tout l'espace disponible entre les nanofils (nanofils comblés : CBD 24h)

La morphologie de ces couches est visible sur la Figure V.9 et leur caractérisation structurale a été discutée lors du précédent chapitre.

Ces structures de ZnO ont été colorées durant 10 min dans une solution de N719 à $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ thermostatée à 40 °C. L'électrolyte EL-HSE a été employé, ainsi qu'une contre-électrode de platine miroir.

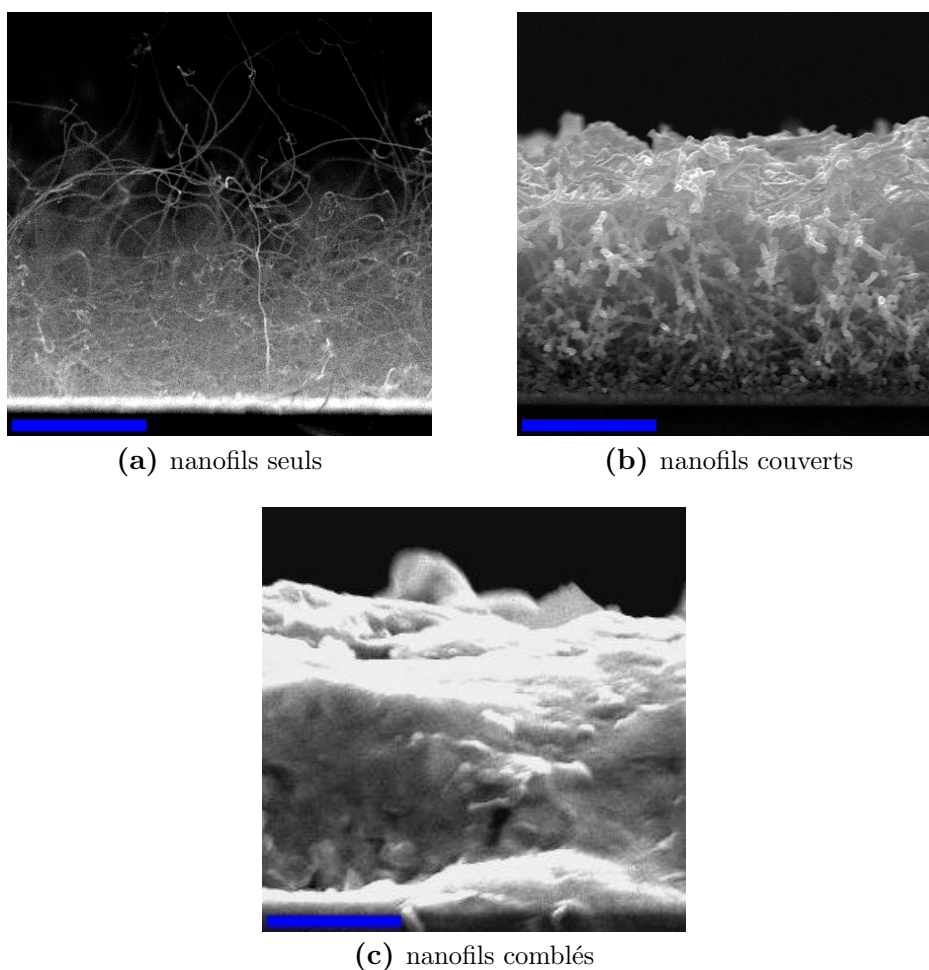


Figure V.9 – Observation MEB (vue en coupe) des structures composites de ZnO utilisées pour la réalisation des cellules solaires. (Les barres d'échelles équivalent à 2 μm).

V.2.2 Performance photovoltaïque des structures composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD

Les caractéristiques $J(V)$ (sous un éclairement de 110 mW.cm^{-2}) des cellules solaires réalisées à partir des 3 types de photoanodes étudiées sont représentées sur la Figure V.10. Les valeurs extraites de ces courbes sont reportées dans le Tableau V.2. La différence la plus remarquable se situe au niveau des densités de courant de court-circuit. Cette dernière augmente avec la charge de nanoparticules incorporées dans la structure de nanofils jusqu'à atteindre une valeur de $16,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. Cette valeur est plutôt élevée comparée à celles reportées dans la littérature, puisque la valeur record de J_{sc} pour le couple ZnO–N719 est de $18,11 \text{ mA.cm}^{-2}$ [Saito 2008]. A l'inverse, l'augmentation de la charge de nanoparticules conduit à une diminution de la tension de circuit ouvert, de $0,58 \text{ V}$ pour des nanofils seuls à $0,48 \text{ V}$ pour des nanofils comblés. Par ailleurs, le facteur de forme ne varie pas de façon significative et pour ce paramètre, il ne se dégage pas de tendance claire lors de l'ajout de nanoparticules dans la structure de ZnO. L'augmentation de la densité de courant de court-circuit étant la variation la plus forte, le rendement de conversion suit la même tendance et augmente avec la charge de nanoparticules en passant de $0,26 \%$ pour des nanofils seuls à $2,22 \%$ pour des nanofils comblés.

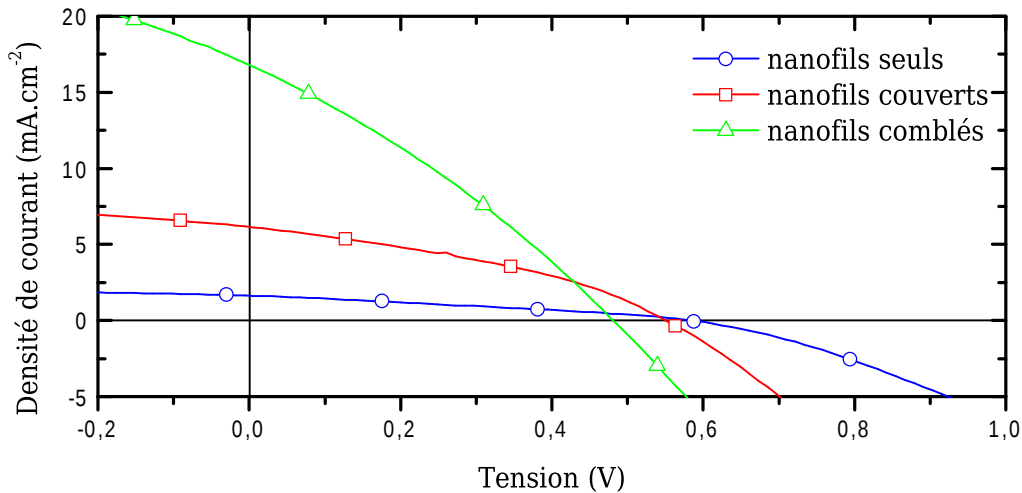


Figure V.10 – Caractéristiques $J(V)$ sous éclairement (110 mW.cm^{-2}) des cellules solaires à colorant réalisées à partir de structures composites nanofils MOCVD / nanoparticules en ZnO.

Type de structure	η (%)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff
nanofils seuls	0,26	1,6	0,58	0,31
nanofils couverts	1,11	6,1	0,55	0,36
nanofils comblés	2,22	16,7	0,48	0,30

Tableau V.2 – Comparaison des performances des cellules solaires à colorant en fonction de la charge de nanoparticules de la photoanode (éclairement 110 mW.cm^{-2}).

V.2.3 Caractérisation des cellules par spectroscopie d'impédance

Afin de caractériser les phénomènes de transport ainsi que ceux de recombinaison dans ces trois types de nanostructures de ZnO, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées telles que décrites à la fin du Chapitre II.

V.2.3.a L'interface platine / électrolyte

Un système composé de deux électrodes de platine miroir, séparées par 25 μm d'électrolyte EL-HSE, a été utilisé pour estimer la contribution de la contre-électrode. Le diagramme de Nyquist obtenu est présenté sur la Figure V.11. L'arc de cercle visible sur ce diagramme est attribuable à l'interface platine / électrolyte modélisée par un circuit RC parallèle. Cependant, l'arc n'est pas un demi-cercle parfait, en effet sur l'axe réel, il débute à environ 37,4 Ω et finit à 5,9 Ω , soit un rayon de 15,8 Ω . Cette valeur ne coïncide pas avec le maximum de la partie imaginaire qui est de 13,2 Ω , ce qui indique que le centre du demi-cercle est légèrement décalé vers le bas.

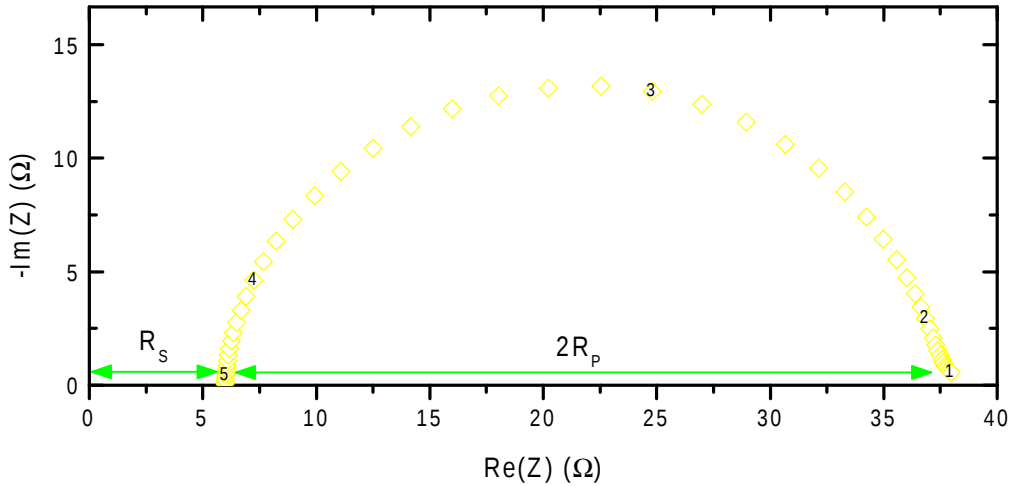


Figure V.11 – Spectre d'impédance d'une cellule électrochimique platine / électrolyte / platine. Les annotations correspondent au logarithme décimale de la fréquence exprimée en Hz.

Une telle déviation est couramment observée pour les systèmes électrochimiques, elle est notamment la conséquence de la distribution du temps caractéristique de relaxation (ω_{pt}^{-1}) qui n'a plus une valeur unique [Macdonald 1987]. Cette déviation peut aussi être due à la rugosité de l'interface, à l'inhomogénéité d'épaisseur ou de composition chimique de l'électrode [Schiller 2001]. Pour modéliser cet effet, la capacité d'interface est remplacée par un élément à phase constante (CPE), dont l'impédance est :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{\tilde{C} (j\omega)^\psi} \quad (\text{V.16})$$

Avec ψ compris entre 0 et 1. Le cas $\psi = 1$ est équivalent à une capacité idéale et dans ce cas uniquement $\tilde{C} = C$. Le cas $\psi = 0$ correspond à un comportement résistif pur. Lorsque le CPE est placé en parallèle avec une résistance R , alors la pulsation caractéristique du circuit est $(R\tilde{C})^{\frac{-1}{\psi}}$.

Ainsi, l'équation II.37 page 85 qui décrit l'impédance de l'interface platine / électrolyte devient :

$$Z_3 = \frac{R_{pt}}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_{pt}}\right)^{\psi_{pt}}} \quad (V.17)$$

et $\omega_{pt} = (R_{pt}\tilde{C}_{pt})^{\frac{-1}{\psi_{pt}}}$. De cette façon, un ajustement plus fin de la courbe expérimentale est possible. La valeur optimale du paramètre ψ_{pt} obtenue après ajustement est de 0,89, ce qui indique que le CPE reste proche d'une capacité idéale. Les valeurs de R_s et R_{pt} mesurées sont respectivement de 5,8 Ω et 15,9 Ω .

V.2.3.b Caractérisation de la cellule solaire complète

Les spectres d'impédance des cellules solaires élaborées à l'aide des trois architectures de ZnO sont représentés dans des diagrammes de Nyquist sur la Figure V.12.

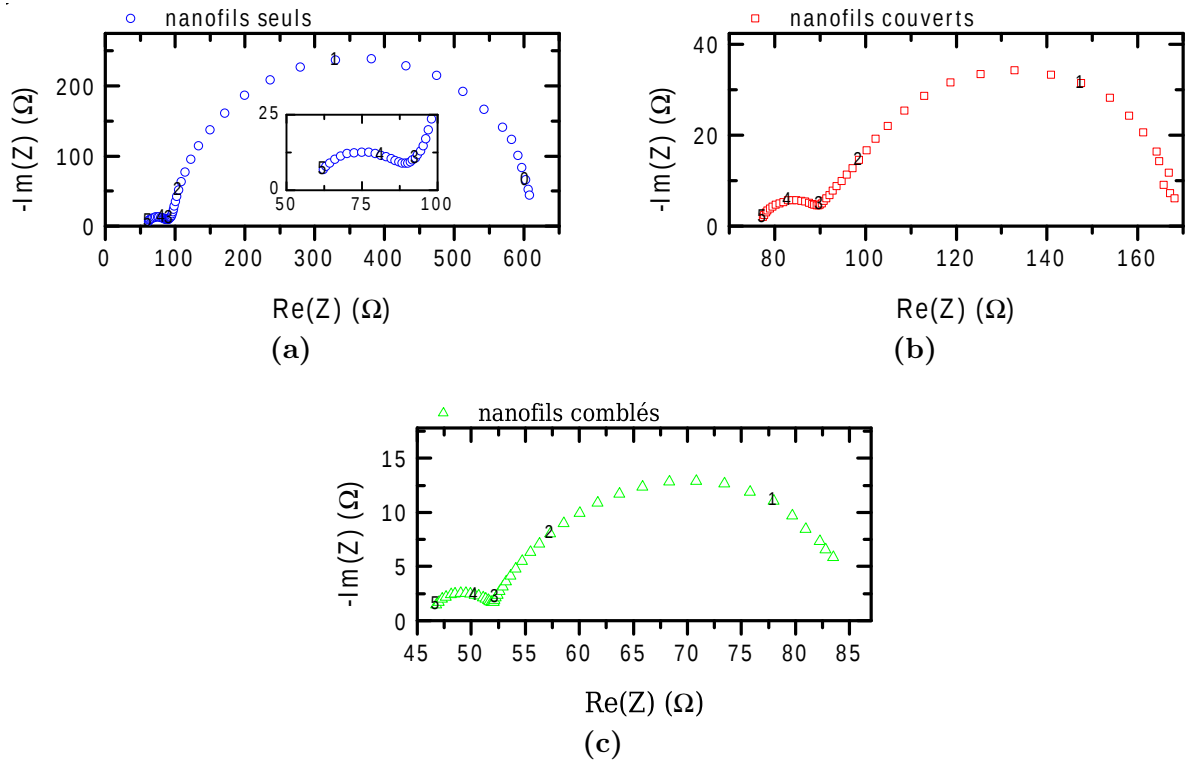


Figure V.12 – Spectres d'impédance des cellules à colorant utilisant des nanostructures composites avec différentes charges de nanoparticules. Les annotations correspondent au logarithme décimal de la fréquence exprimée en Hz.

Sur les spectres de la Figure V.12, on remarque deux arcs de cercle sur le diagramme de Nyquist. Celui à haute fréquence correspond en partie à l'impédance de l'interface platine / électrolyte. Le second, à plus basse fréquence, est attribuable à l'interface ZnO / colorant / électrolyte. La diffusion des ions dans l'électrolyte n'est pas visible, car la forme de l'arc de cercle principal n'est pas modifiée de manière significative aux plus basses fréquences. Cette observation est aussi valable pour le spectre de la Figure V.11, c'est pourquoi l'impédance de l'électrolyte a été négligée et l'impédance Z_2 a été retirée du circuit équivalent schématisé sur la Figure II.30 page 84.

De la même manière que pour l'interface platine / électrolyte, le demi-cercle attribuable à l'interface ZnO / colorant / électrolyte est décalé vers le bas. De ce fait, la capacité d'interface c_k a été remplacée par un CPE de paramètres \tilde{c}_k et ψ_k avec $\omega_k = (r_k \tilde{c}_k)^{\frac{1}{\psi_k}}$. Dans ces conditions, Z_1 (Equation II.33 page 84) devient :

$$Z_1 = \sqrt{\frac{R_w R_k}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_k}\right)^{\psi_k}}} \coth \sqrt{\left(\frac{R_w}{R_k}\right) \left(1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_k}\right)^{\psi_k}\right)} \quad (\text{V.18})$$

Le circuit équivalent ainsi constitué par l'association en série de Z_1 , Z_3 et R_s (la résistance série) est identique à celui utilisé par l'équipe du Dr Pauporté [Guerin 2010] lorsque la résistance de transport au sein du ZnO, R_w , est nulle.

La Figure V.13 présente les ajustements des spectres d'impédance réalisés à l'aide du circuit équivalent décrit précédemment. Les valeurs de R_p , comprises entre 6 et 24 Ω , sont en accord avec la mesure effectuée sur la cellule platine / électrolyte / platine (15,9 Ω). R_s varie dans la gamme 46–77 Ω . Ces valeurs sont nettement plus élevées que précédemment, car une électrode de platine miroir a été remplacée par la photoanode, dont l'élément série est la couche mince de $\text{SnO}_2\text{:F}$ qui présente une résistance carrée plus élevée et une prise de contacts moins efficace.

Les valeurs des éléments du circuit équivalent relatifs à la photoanode sont reportées dans le Tableau V.3.

L'analyse de la sensibilité paramétrique du modèle d'impédance (présentée à l'Annexe A page 203) permet d'évaluer la pertinence des valeurs de chaque paramètre. Il apparaît que la valeur de R_w obtenue pour des nanofils comblés est entachée d'une forte incertitude, et seule une valeur maximale peut être déterminée avec certitude dans ce cas. Au contraire, les autres paramètres présentés dans le Tableau V.3, sont identifiables sans ambiguïté.

Type de structure	R_w (Ω)	R_k (Ω)	ω_k (rad.s ⁻¹)	ψ_k
nanofils seuls	36 (25–44)	527 (525–530)	48 (47,6–48,3)	0,93
nanofils couverts	35 (32–37)	73 (72–74)	114 (112–116)	0,95
nanofils comblés	1,3 (0–6)	35 (34,7–35,4)	162 (159–164)	0,80

Tableau V.3 – Valeurs des paramètres de la photoanode extraites des spectres d'impédance. Les valeurs entre parenthèses indiquent l'intervalle dans lequel le paramètre peut varier sans changer la somme du carré des résidus de plus de 3% après réajustement des autres paramètres.

Les valeurs de ψ_k proches de 1 indiquent que l'élément à phase constante distribué le long de l'interface ZnO / colorant / électrolyte a un comportement proche de celui d'une capacité idéale.

La chute de R_k avec l'augmentation de la charge de nanoparticules est principalement due à l'accroissement de la surface développée par le ZnO. En effet, l'équation II.34 page 85 peut être réécrite de la façon suivante :

$$R_k = \frac{\varrho}{S_{\text{ZnO}}} \quad (\text{V.19})$$

où ρ est la résistivité d'interface de l'interface ZnO / colorant / électrolyte dont la surface développée correspond à celle développée par la structure de ZnO S_{ZnO} . L'ajout de nanoparticules augmente fortement S_{ZnO} et par conséquent réduit R_k .

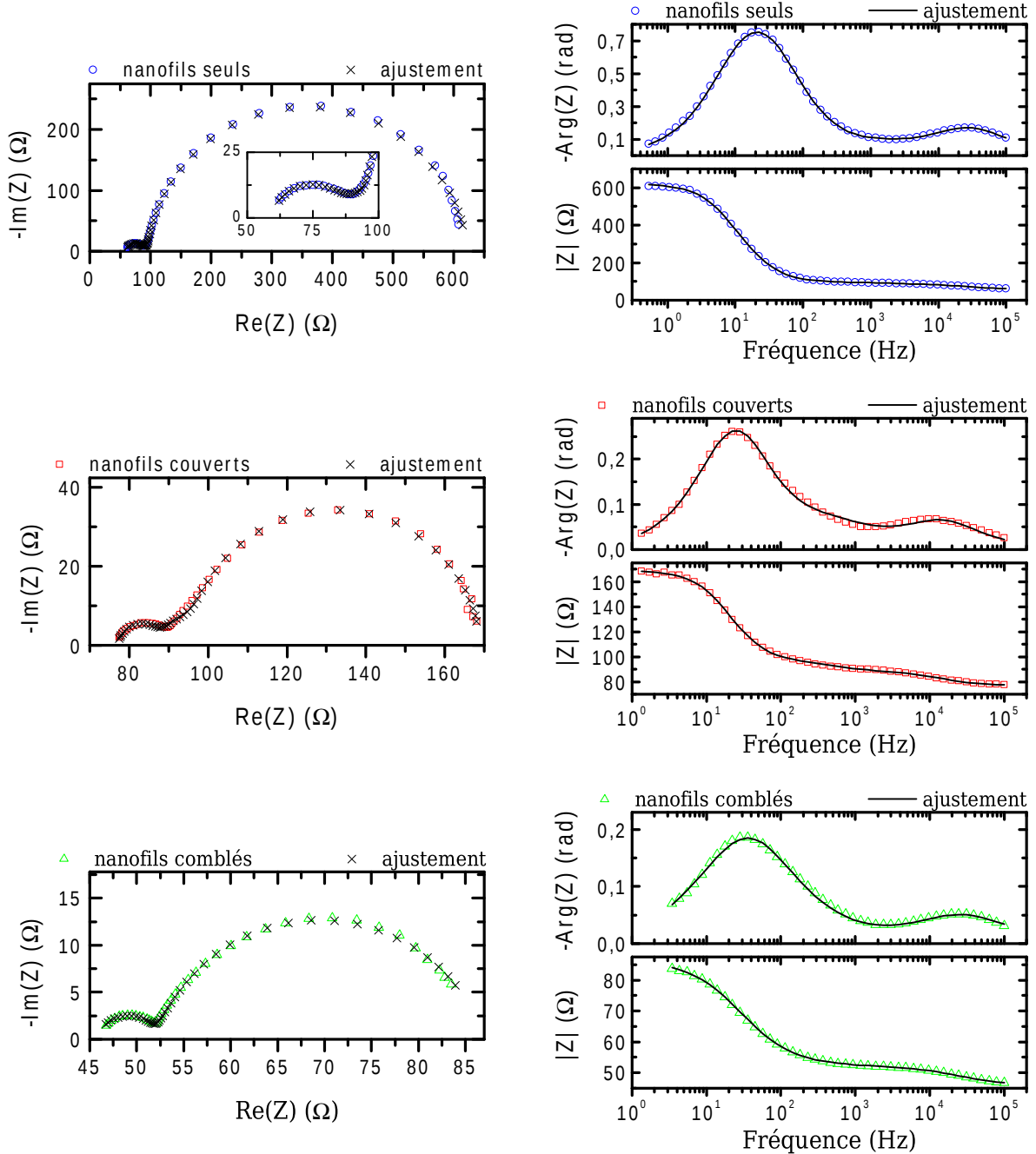


Figure V.13 – Ajustements des spectres d'impédance des cellules à colorant à l'aide du circuit équivalent décrit précédemment, représentés dans des diagrammes de Nyquist et de Bode.

R_w décroît lors de l'ajout de nanoparticules car ces dernières sont placées en parallèle des nanofils d'un point de vue électrique. Le faible changement de valeur entre des nanofils seuls et couverts indique que la monocouche de nanoparticules qui enrobe les nanofils contribue peu au transport des charges, qui transitent majoritairement par les nanofils. Ceci peut être causé par deux facteurs : soit la diffusion au sein d'un nanofil est très

supérieure à celle entre deux particules, soit la connection entre nanoparticules voisines est médiocre. Pour une structure comblée, la diminution de R_w est importante, car les nanoparticules occupent un volume très grand comparé à celui occupé par les nanofils, ainsi la contribution des nanoparticules est importante, comme schématisée sur la Figure V.14. De plus, dans ce cas les nanoparticules forment un réseau au sein duquel des ponts issus du frittage existent, ce qui implique qu'elles sont connectées entre elles, ce qui n'est pas nécessairement le cas pour une monocouche de nanoparticules enrobant un nanofil.

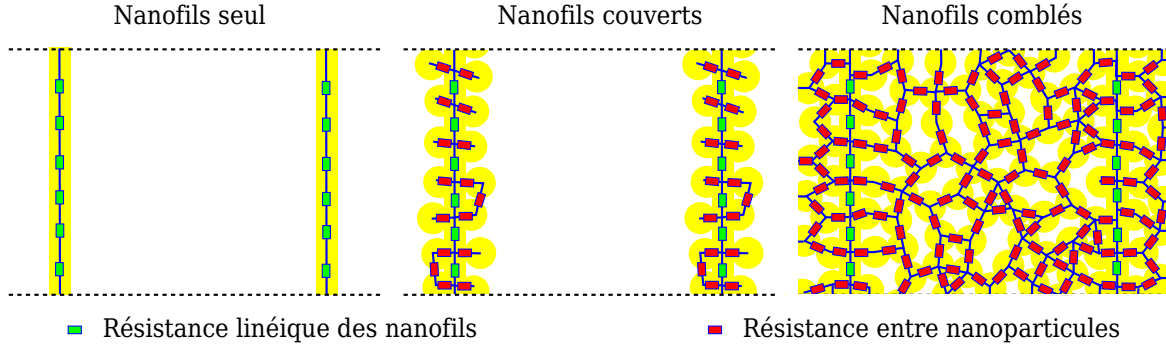


Figure V.14 – Schéma électrique des résistances de diffusion des électrons dans une section de la structure de ZnO pour les trois morphologies étudiées.

V.2.3.c Evaluation des grandeurs caractéristiques de transport et de recombinaison des électrons

Les paramètres R_w , R_k et ω_k permettent de calculer des grandeurs capitales pour une cellule solaire, telles que :

- τ_n le temps caractéristique effectif de recombinaison des électrons photogénérés, qui est calculé à l'aide de la formule suivante [Kern 2002][Bisquert 2002] :

$$\tau_n = \frac{1}{\omega_k} \quad (\text{V.20})$$

- D_n le coefficient effectif de diffusion des électrons dans le semi-conducteur nanostructuré [Bisquert 2002][Adachi 2006] :

$$D_n = L^2 \frac{R_k}{R_w} \omega_k \quad (\text{V.21})$$

L étant l'épaisseur de la couche de semi-conducteur.

- L_d la longueur effective de diffusion des charges photogénérées dans l'épaisseur de la couche de ZnO est calculée à partir des deux grandeurs précédentes [Wang 2005] :

$$L_d = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (\text{V.22})$$

- η_{col} le rendement de collecte des charges, défini par l'Equation I.9 page 21. En exprimant le temps de transport τ_d à l'aide de l'Equation I.8 page 21, puis D_n à l'aide de l'Equation V.21, η_{col} devient :

$$\eta_{col} = \frac{\tau_d^{-1}}{\tau_d^{-1} + \tau_n^{-1}} = \left(1 + \frac{R_w}{\chi R_k}\right)^{-1} \quad (\text{V.23})$$

avec $\chi = 2,35$ (voir page 21)

Les valeurs de ces quatre paramètres sont reportées dans le Tableau V.4. Pour les nanofils comblés, les valeurs de D_n , L_d et η_{col} correspondent aux valeurs minimales estimées à l'aide de l'incertitude sur R_w .

Type de structure	τ_n (ms)	D_n (cm ² .s ⁻¹)	L_d (μm)	η_{col}
nanofils seuls	21	$10 \cdot 10^{-5}$	13	0,97
nanofils couverts	9	$3,5 \cdot 10^{-5}$	5	0,83
nanofils comblés	6	$>12 \cdot 10^{-5}$	>9	0,93

Tableau V.4 – Valeurs du temps effectif de recombinaison τ_n , du coefficient de diffusion effectif D_n , de la longueur de diffusion L_d et du rendement de collection η_{col} extraites des mesures par spectroscopie d'impédance.

V.2.4 Analyse des performances photovoltaïques des cellules composites

V.2.4.a Le courant de court-circuit

L'augmentation de la surface développée par le semi-conducteur (induisant une baisse de R_k) permet de chimisorber davantage de molécules de colorant et ainsi d'accroître l'absorption des photons incidents, et donc la LHE . La formule reliant la LHE et J_{sc} est la suivante [Kubo 2004] :

$$J_{sc} = e \int_{\lambda} \Phi_{ph}(\lambda) \times LHE(\lambda) \times \phi_{inj}(\lambda) \times \eta_{col}(\lambda) d\lambda \quad (V.24)$$

Avec e la charge élémentaire et Φ_{ph} le flux de photon. La nette amélioration de la densité de courant de court-circuit avec l'ajout de nanoparticules, telle que présentée sur la Figure V.10, est attribuable à l'augmentation de la surface développée par la structure en ZnO, qui permet d'accroître significativement la LHE .

La relation V.24 qui lie la LHE et J_{sc} fait intervenir le rendement de collecte des porteurs photogénérés η_{col} . La valeur importante de J_{sc} obtenue avec la structure de nanofils comblés indique que η_{col} n'est pas significativement dégradé par l'ajout de nanoparticules, comme en témoignent les valeurs de η_{col} reportées dans le Tableau V.4. Ceci est corroboré par le fait que les valeurs de la longueur de diffusion L_d reportées dans le Tableau V.4, sont supérieures à L , l'épaisseur de la couche de ZnO, qui est de 3,8 μm. Ainsi, la majorité des porteurs photogénérés peut atteindre le SnO₂:F avant de se recombiner.

V.2.4.b La tension de circuit ouvert

Le temps caractéristique de recombinaison τ_n , qui correspond au temps de vie effectif des électrons photogénérés, diminue avec l'ajout de nanoparticules dans la structure de ZnO. Dans la suite, il va être montré que la diminution de τ_n contribue à la baisse de la V_{oc} , observée lors de l'augmentation de la charge de nanoparticules dans la structure composite (voir Figure V.10).

La V_{oc} , qui peut être évaluée à l'aide de l'équation V.9, est directement reliée à la densité de porteurs photogénérés n :

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{n}{N_{cb}} \right) + cte \quad (V.25)$$

Ainsi, la densité de porteurs dans la bande de conduction en situation de circuit ouvert détermine en partie la V_{oc} . n peut être reliée à τ_n en exprimant la résistance R_w de la structure de ZnO en fonction de la résistivité (Equation II.34 page 85). Après avoir réécrit la résistivité sous la forme $\rho_{ZnO}^{-1} = en\mu_{eff}$ (μ_{eff} étant la mobilité effective des électrons dans le ZnO), le coefficient de diffusion D_n est introduit grâce à la relation d'Einstein ($\frac{\mu_{eff}}{D_n} = \frac{e}{k_B T}$) puis remplacé à l'aide de l'équation V.21 :

$$R_w = \rho_{ZnO} \frac{L}{A(1 - \mathcal{P})} \quad (V.26)$$

$$D_n R_w = \frac{k_B T}{e^2 n} \frac{L}{A(1 - \mathcal{P})} \quad (V.27)$$

$$\frac{L^2 R_k}{\tau_n} = \frac{k_B T}{e^2 n} \frac{L}{A(1 - \mathcal{P})} \quad (V.28)$$

$$n = \frac{k_B T}{e^2} \frac{\tau_n}{R_k} \frac{1}{LA(1 - \mathcal{P})} \quad (V.29)$$

L'expression finale a l'avantage de ne dépendre que de τ_n et R_k qui peuvent être mesurés de manière plus précise que R_w et D_n dans les conditions utilisées. Le terme $LA(1 - \mathcal{P})$ correspond au volume occupé par le ZnO V_{ZnO} . Le produit de ce dernier avec R_k , réexprimé à l'aide de l'équation V.19, fait apparaître le terme $\frac{S_{ZnO}}{V_{ZnO}}$:

$$n = \frac{k_B T}{e^2} \frac{\tau_n}{\varrho} \frac{S_{ZnO}}{V_{ZnO}} \quad (V.30)$$

La variation de $\frac{S_{ZnO}}{V_{ZnO}}$ d'une structure de nanofils à une structure nanoparticules est limitée. En effet ce terme correspond au rapport entre la surface et le volume de la structure de ZnO. Il dépend uniquement de la taille caractéristique et de la forme de la structure. La taille caractéristique correspond aux diamètres des nanofils ou des nanoparticules notés \varnothing qui sont identiques (20–30 nm). La forme introduit un facteur géométrique : pour un cylindre à haut rapport d'aspect $\frac{S}{V} = 4\varnothing^{-1}$, pour une sphère : $\frac{S}{V} = 6\varnothing^{-1}$. Les nanoparticules étant accolées les unes aux autres, le facteur géométrique de 6 correspondant à une sphère isolée est surévalué et $\frac{S_{ZnO}}{V_{ZnO}}$ peut être considéré comme constant pour les trois structures composites.

Par conséquent, il apparaît que la diminution de la V_{oc} avec l'accroissement de la charge de nanoparticules est due à une diminution de la densité de photoélectrons en situation de circuit ouvert, qui est principalement causée par une baisse de τ_n .

La diminution du temps de vie des porteurs lors de l'ajout de nanoparticules est notamment causée par une augmentation des défauts de colorations à la surface de l'oxyde. Ces défauts donnent lieu à des surfaces de ZnO sans colorant, qui vont être en contact direct avec l'électrolyte et agir comme sites de recombinaisons privilégiés. En effet, le mécanisme de recombinaison majoritaire dans les cellules solaires à colorant est le transfert d'un électron de la bande de conduction (ou proche de celle-ci) de l'oxyde semi-conducteur vers l'espèce oxydante de l'électrolyte. Ainsi, un contact direct entre ces deux éléments favorise la recombinaison des charges.

L'existence de ces défauts est due à un temps de coloration court (10 min). La structure composée uniquement de nanofils présente une grande porosité et les fils sont convexes, ce qui facilite l'adsorption du colorant sur la surface du ZnO. A l'inverse, les structures formées par des nanoparticules sont moins poreuses et comportent des zones concaves au niveau de la jonction entre particules. Lorsque la taille de ces zones est comparable à celle

des molécules de colorants, leur coloration est plus longue car la diffusion du colorant en leur sein est plus lente voire bloquée. Il a été déterminé qu'en dessous d'une taille de pore de 4 nm, l'adsorption du N719 est dégradée [Hwang 2010].

Afin d'illustrer cet effet, une structure de nanofils comblés a été colorée pendant 3 h au lieu de 10 min. Les valeurs de J_{sc} et de V_{oc} de ces différentes cellules sont reportées dans le Tableau V.5.

Temps de coloration	η (%)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	ff
10 min	2,22	16,7	0,48	0,30
3 h	1,38	7,7	0,53	0,37

Tableau V.5 – *Grandeurs caractéristiques des performances photovoltaïques de cellules solaires intégrant des nanofils comblés en fonction du temps de coloration du ZnO (éclairage 110mW.cm⁻²).*

L'augmentation du temps de coloration permet de diminuer la densité de défauts de coloration du ZnO et ainsi d'améliorer la V_{oc} grâce à une meilleure passivation de l'interface ZnO / colorant / électrolyte. Cependant, une partie du colorant précipite sous formes d'agrégats N719–Zn²⁺. Comme évoqué à la fin de la première partie de ce chapitre, ces agrégats absorbent la lumière mais ne contribuent pas à la génération de courant, ce qui conduit à une chute du courant de court-circuit par effet d'ombrage, comme on peut le constater en comparant les valeurs de J_{sc} reportées dans le Tableau V.5. L'augmentation de la V_{oc} étant limitée par rapport à la perte de J_{sc} , le rendement de conversion est dégradé lorsque le temps de coloration est trop important.

V.3 Cellules solaires composites tout CBD et cellules de référence

Cette dernière partie a pour but de présenter brièvement les résultats obtenus avec des structures composites entièrement réalisées par CBD [Karst 2011], mais aussi ceux obtenus avec des photoanodes ayant une architecture classique, c'est-à-dire, uniquement constituées de nanoparticules.

V.3.1 Cellules solaires composites nanofils CBD / nanoparticules CBD

V.3.1.a Réalisation des cellules

Les cellules présentées dans cette partie intègrent des photoanodes composites de ZnO, à l'instar de celles qui font l'objet de la section précédente. Cependant, les nanofils de ZnO qui forment le cœur de la structure sont élaborés par CBD et non plus par MOCVD. Les nanofils utilisés ont été obtenus après 8 bains de 3 h dans les conditions décrites au chapitre II. Leur morphologie est visible sur la Figure V.15a. Le diamètre des nanofils varie de 130 à 270 nm et ils forment une couche de 4,8 μm d'épaisseur. Les structures composites visibles sur la Figure V.15b sont réalisées en comblant par CBD les espaces entre les nanofils avec des nanoparticules de ZnO.

La réalisation des cellules est en tous points similaire à celle exposée dans la section précédente.

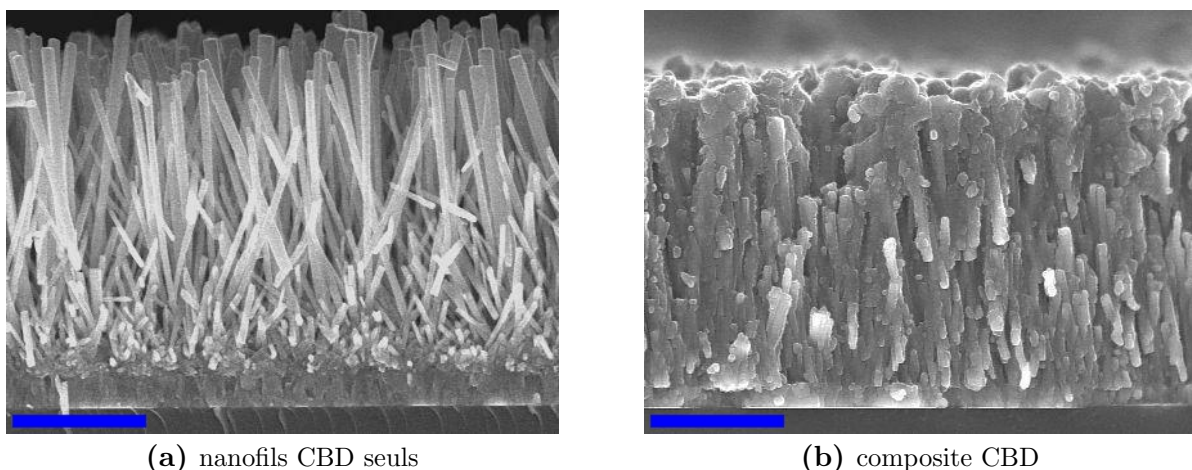


Figure V.15 – Observation MEB (vue en coupe) des nanofils élaborés par CBD (a) et des structures composites également élaborées par CBD (b) de ZnO utilisées pour la réalisation des cellules solaires. Les barres d'échelles équivalent à 2 μm .

V.3.1.b Performances photovoltaïques des structures composites nanofils CBD / nanoparticules CBD

Les courbes $J(V)$ des cellules solaires composites entièrement élaborées par CBD sont reportées sur la Figure V.16, les grandeurs caractéristiques extraites de ces mesures sont présentées dans le Tableau V.6.

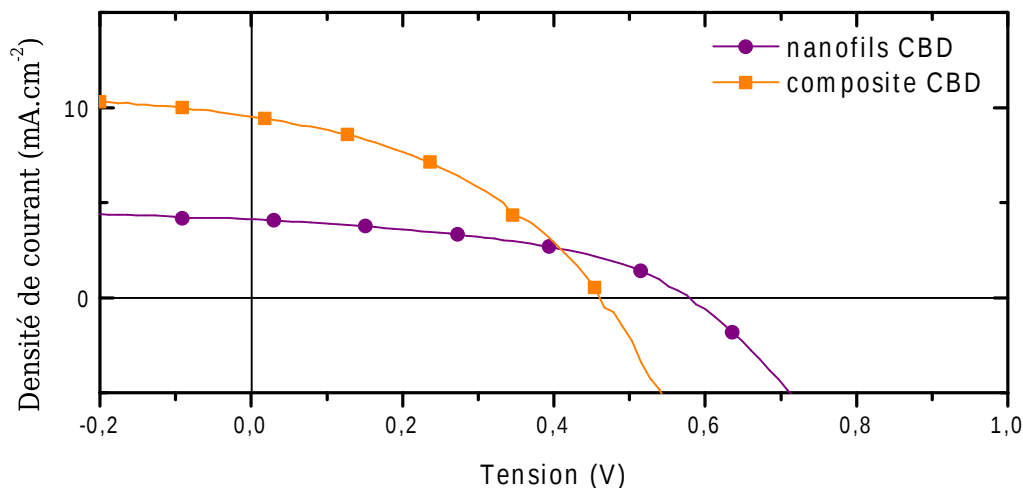


Figure V.16 – Caractéristiques $J(V)$ sous éclairement (110mW.cm^{-2}) des cellules solaires à colorant réalisées à partir de structures composites nanofils CBD / nanoparticules CBD.

Type de structure	η (%)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff
nanofils CBD seuls	0,94	4,0	0,58	0,44
composite CBD	1,59	9,5	0,47	0,40

Tableau V.6 – Performances photovoltaïques des cellules solaires intégrant des structures composites élaborées entièrement par CBD (éclairement 110mW.cm^{-2}).

L'évolution du rendement de conversion, de la densité de courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert en fonction de la charge de nanoparticules est similaire à celle observée pour des structures composites nanofils MOCVD / nanoparticules CBD. L'ajout de nanoparticules augmente la surface développée par le ZnO et permet donc d'adsorber une plus grande quantité de colorant, ce qui accroît la densité de courant de court-circuit de plus d'un facteur 2. A l'inverse, la tension de circuit ouvert diminue dans une moindre mesure de 0,58 à 0,47 V. Le rendement de conversion est significativement amélioré avec l'ajout de nanoparticules puisque celui-ci augmente de 0,94 % pour des nanofils CBD seuls jusqu'à 1,59 % dans le cas d'une structure composite comblée.

V.3.2 Cellules de référence à nanoparticules de ZnO

V.3.2.a Réalisation des cellules

Afin de comparer les performances des cellules composites avec des cellules à photoanode standard, des couches minces de nanoparticules de ZnO ont été déposées sur des substrats de $\text{SnO}_2\text{:F}$ par étalage à la raclette, comme présenté au début de ce chapitre. La pâte utilisée est composée de 20 % de nanoparticules de ZnO et de 80 % d'éthanol (composition massique). L'épaisseur obtenue est de 3–4 μm , comme présenté sur la Figure V.17, ce qui est comparable avec les épaisseurs des photoanodes composites.

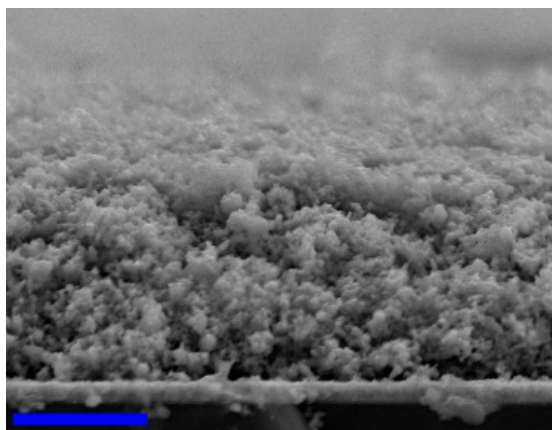


Figure V.17 – Observation MEB (vue en coupe) de la couche de nanoparticules de ZnO obtenue par doctor blading après frittage. La barre d'échelle équivaut à 2 μm .

Pour cette structure, deux temps de coloration ont été considérés. Le premier de 10 min permet de réaliser des cellules rigoureusement dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la fabrication des cellules composites. Cependant, ce temps de coloration est trop court pour ce type de structure, c'est pourquoi des résultats obtenus avec une coloration de 30 min sont également présentés.

V.3.2.b Caractérisation des cellules à nanoparticules de ZnO

Les paramètres caractéristiques des cellules solaires à colorant de référence ayant une photoanode constituée de nanoparticules sont reportés dans le Tableau V.7. Les courbes $J(V)$ de ces cellules sont présentées sur la Figure V.18 pour les deux temps de coloration considérés.

Temps de coloration	η (%)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	ff
10 min	0,62	2,9	0,44	0,53
30 min	1,61	7,2	0,46	0,53

Tableau V.7 – Valeurs du rendement de conversion, courant de court-circuit, tension de circuit ouvert et facteur de forme pour des cellules à nanoparticules de ZnO en fonction du temps de coloration (éclairage 110 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

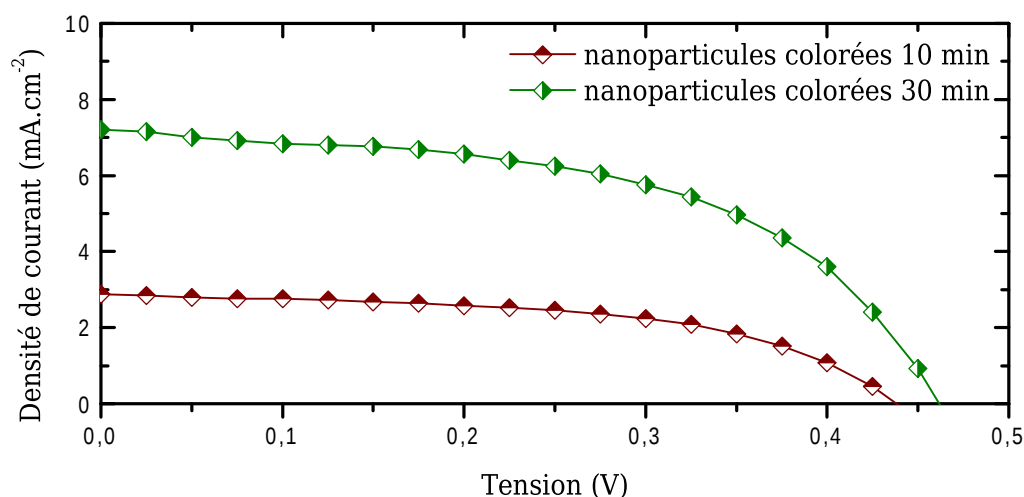


Figure V.18 – Caractéristiques $J(V)$ sous éclairement (110mW.cm^{-2}) des cellules solaires à colorant réalisées avec des nanoparticules de ZnO .

Une coloration de 30 min permet d'augmenter à la fois la densité de courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert mais également le rendement tel que reporté dans le Tableau V.7. Ceci indique que le temps optimal de coloration doit être ajusté pour chaque architecture. Pour ces couches composées uniquement de nanoparticules, le temps de coloration optimal est plus long que pour des nanofils, car ces couches ont une porosité plus faible et une taille de pore plus petite, ce qui ralentit la diffusion du colorant au sein de la couche lors de l'imprégnation.

V.4 Conclusion

Ce dernier chapitre a été axé sur l'étude des cellules solaires à colorant réalisées à partir des différentes structures de ZnO déposées sur des films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Dans un premier temps, les caractéristiques de cellules constituées avec des nanofils de ZnO élaborés par MOCVD ou CBD ont été comparées. Il apparaît que les performances de ces cellules sont limitées par la surface développée par les nanofils de ZnO. Les deux structures présentent des caractéristiques de recombinaison des charges similaires. Les caractéristiques de transport n'ont pas pu être mesurées.

Dans un second temps, afin d'augmenter la surface développée par la structure de ZnO, des architectures composites formées par des nanofils crus par MOCVD et des nanoparticules ont été incorporées dans des cellules solaires. Différentes charges de nanoparticules ont été testées. Là encore, les performances des dispositifs sont principalement gouvernées par la surface développée par le ZnO. La recombinaison et le transport des charges dans le semi-conducteur ont été mesurés par spectroscopie d'impédance. La coloration du ZnO par un colorant acide tel que le N719 est l'étape cruciale de la réalisation de cellules à base de ZnO. C'est également le facteur limitant les performances de ces cellules car un compromis entre tension de circuit ouvert et courant de court-circuit doit être effectué.

L'étude de structures composites à base de nanofils élaborées par CBD [Karst 2011] fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Les cellules composées uniquement de nanofils CBD sont plus performantes que leurs homologues à base de nanofils MOCVD, le rendement global étant respectivement de 0,94 % et 0,26 % tel que reporté dans le Tableau V.8. Ce dernier présente une synthèse des résultats obtenus pour les différentes morphologies de photoanodes étudiées. Cependant, les films de nanofils élaborés par CBD ont une porosité plus faible, ce qui limite la charge de nanoparticules pouvant être incorporée au sein du réseau de nanofils. C'est pourquoi les structures composites élaborées à partir de nanofils CBD sont moins performantes que celles utilisant des nanofils MOCVD, en effet leur rendement respectif est de 1,59 % et 2,22 %.

En outre, les propriétés photovoltaïques de cellules solaires uniquement composées de nanoparticules sont abordées de manière succincte. Dans les conditions étudiées, l'efficacité de ces cellules s'est avérée inférieure à celle des cellules composites. Cependant, afin de déterminer la structure idéale, la comparaison des performances de chacune des structures proposées (nanofils, nanoparticules ou composites) devrait être effectuée en les optimisant spécifiquement. En particulier, l'étude de l'étape de coloration du ZnO ainsi que l'influence de l'épaisseur de la photoanode pour les différentes structures permettraient de déterminer clairement l'architecture idéale.

Enfin, il faut noter que l'expérience dans la réalisation de cellules solaires à colorant joue un rôle non négligeable vis-à-vis des rendements observés. En effet, en comparant des résultats obtenus sur des structures identiques de nanofils (Tableaux V.1, V.2 et V.6) mais à des périodes différentes au cours de ce travail, on constate une augmentation des rendements obtenus simplement due au progrès réalisés en matière de fabrication des cellules. Par exemple, pour les nanofils élaborés par MOCVD le rendement a augmenté de 0,04 % à 0,26 %, pour les nanofils élaborés par CBD le rendement a augmenté de 0,27 % à 0,94 %.

Morphologie	NF ⁸	MOCVD			CBD		∅
du ZnO	NP ⁸	∅	CBD couvert	CBD comblé	∅	CBD comblé	Doctor blade
Propriétés	η (%)	0,26	1,11	2,22	0,94	1,59	1,61 ⁹
photo-	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	1,6	6,1	16,7	4,0	9,5	7,2 ⁹
voltaïques	V_{oc} (V)	0,58	0,55	0,48	0,58	0,47	0,46 ⁹

Tableau V.8 – Rendement de conversion, densité de courant de court-circuit et tension de circuit ouvert des cellules à colorant réalisées à partir de différentes structures de ZnO (110mW.cm⁻²).

8. NF :nanofils ; NP :nanoparticules.

9. Valeurs obtenues pour un temps de coloration de 30 min, contrairement à 10 min pour les autres échantillons.

Conclusion et perspectives

L'objectif du présent travail était d'étudier l'intégration de nanostructures d'oxyde de zinc déposées sur une couche mince transparente et conductrice d'oxyde stannique au sein de cellules solaires à colorant.

La première étape consistait à élaborer des couches minces d'oxyde stannique dopées avec du fluor. L'optimisation des paramètres de dépôt a permis d'obtenir des matériaux ayant des propriétés électro-optiques adaptées à la réalisation de cellules photovoltaïques. En outre, la morphologie de surface de la couche (taille des grains) a pu être contrôlée par l'intermédiaire des paramètres d'élaboration. D'un point de vue fondamental, l'évolution de la texture du dépôt en fonction de son épaisseur a été expliquée à l'aide de considérations thermodynamiques en comparant l'énergie de déformation élastique des grains à leur énergie de surface. De plus, le transport des charges dans l'oxyde stannique a été étudié. La comparaison des mobilités Hall et optiques des porteurs a montré que le transport est limité par les joints de grains lorsque le matériau est peu dopé (densité de porteurs inférieure à 10^{20} cm^{-3}). Pour des dopages plus importants, la mobilité est limitée par les joints de grains si la taille des grains est faible, et par les impuretés introduites lors du dopage si la taille des grains est importante. Ces résultats permettent de réconcilier différentes études contradictoires issues de la littérature traitant du transport dans l'oxyde stannique polycristallin qui montraient la prépondérance de l'un ou l'autre des deux mécanismes de diffusion. L'une des perspectives de ce travail serait basée sur l'étude approfondie de la diffusion des électrons au sein des cristallites. La principale question étant, pourquoi y a-t-il un écart important entre la densité de fluor incorporé dans la couche et la densité de porteurs. L'élaboration de couches ayant une densité de fluor proche de la densité de porteurs permettrait potentiellement de réduire la densité d'impuretés. Ceci augmenterait ainsi la mobilité des porteurs au sein des cristallites qui est le facteur limitant pour les couches minces intégrées dans les cellules solaires.

Sur le plan expérimental, une nouvelle technique d'inversion des spectres de transmittance et de réflectance optique a été développée afin de calculer la dépendance spectrale de l'indice optique d'un film mince sur un substrat. Cette méthode graphique, simple et originale, permet une auto-évaluation directe du nombre de solutions possibles pour chaque longueur d'onde. La multiplicité des solutions détermine la faisabilité de l'inversion. Cette méthode d'inversion très robuste présente une amélioration non négligeable au regard des précédentes, qui ne donnaient pas d'informations quant à la fiabilité des résultats obtenus.

La seconde étape visait l'élaboration de nanostructures d'oxyde de zinc. Des nanofils ont été obtenus par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur de précurseurs organométalliques. Dans ce cas également, la morphologie du dépôt a pu être contrôlée en jouant sur des paramètres d'élaboration tels que la température et les flux de réactifs. Les conditions de sursaturations dans lesquelles s'effectue la croissance cristalline sont

déterminantes et influent grandement sur le diamètre des nanofils, qui peut être ajusté entre 20 et 200 nm. Le substrat s'est révélé être un élément capital pour l'obtention de nanofils. Pour les substrats polycristallins, les joints de grains ont été identifiés comme étant des sites de nucléation privilégiés. De ce fait, une taille de grains appropriée doit être utilisée afin d'éviter la coalescence des nuclei et la formation d'une couche mince continue, qui se produisent dans le cas d'une taille de grains trop faible. La variation de l'état d'oxydation de surface du substrat d'oxyde stannique a permis d'obtenir différentes densités de nanofils. Ce résultat est un des rares cas où la densité du dépôt a pu être changée de façon conséquente dans le cadre d'une approche auto-induite. Cependant, les résultats expérimentaux se sont avérés non reproductibles si l'on ne tenait pas compte du vieillissement du substrat de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. Des recuits thermiques ont été employés pour tenter de s'affranchir de ce phénomène. En outre, le recuit sous oxygène, permettant l'augmentation de la densité de nanofils, n'a pas donné une reproductibilité satisfaisante et a sérieusement limité la production d'échantillons adéquats pour une intégration dans une cellule solaire. De plus, les nanofils obtenus par cette méthode de croissance présentent une grande densité de défauts et un alignement inexistant. Afin de remédier à ces problèmes, plusieurs solutions pourraient être envisagées, comme l'ajout au réacteur d'un sas de chargement permettant un traitement de surface approprié *in situ*, ou encore le remplacement de la solution de précurseur, voire le changement du système d'injection pulsée du précurseur par un dispositif d'acheminement des précurseurs qui soit sans solvant. En outre, le remplacement du porte substrat fixe par un rotatif permettrait d'obtenir une meilleure homogénéité du dépôt. En parallèle, des nanofils d'oxyde de zinc ont été élaborés par dépôt chimique en solution aqueuse. Les résultats obtenus sont conformes à ceux reportés dans la littérature. Ces échantillons ont été utilisés afin d'obtenir des cellules à colorant de référence. Enfin, ces différents nanofils ont été recouverts de nanoparticules de ZnO grâce à une technique d'élaboration tirée de la littérature. Celle-ci permet un dépôt conforme le long des nanofils.

La dernière étape de ce travail a eu pour but la réalisation de cellules à colorant. Le rendement des cellules solaires élaborées à partir de nanofils est limité par la production d'un faible courant de court-circuit. Ceci est attribué à la faible surface développée par les nanofils d'oxyde de zinc et conduit à l'adsorption d'une quantité de colorant qui n'est pas suffisante pour absorber correctement le rayonnement incident. Le contrôle limité de la densité de nanofils élaborés par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur est responsable de la faible surface développée par l'échantillon. Cependant, le temps de vie des électrons dans une structure de nanofils d'oxyde de zinc est plus élevé que celui mesuré dans une structure de nanoparticules du même matériau, confirmant ainsi l'intérêt de l'emploi de cette morphologie de nanostructures dans une cellule solaire. Le problème de la faible surface développée a été résolu par l'emploi de structures composites qui conduit à une forte augmentation du courant de court-circuit. Cependant, cette dernière s'effectue au détriment de la durée de vie des électrons, ce qui détériore la tension de circuit ouvert. La dissolution de l'oxyde de zinc lors de sa coloration est en partie responsable de cet effet. Dans les conditions de tests employées, les structures composites ont donné des meilleurs rendements comparés à ceux de nanofils seuls ou de nanoparticules seules, ainsi qu'une valeur de densité de courant de court-circuit élevée, ce qui confirme le potentiel de cette architecture pour la réalisation de cellules solaires à colorant.

Afin de tirer le meilleur parti de ces nanostructures d'oxyde de zinc, il est impératif d'employer un colorant compatible avec cet oxyde ou de recourir à la passivation de la surface de l'oxyde de zinc. Ceci pourrait avoir des effets très appréciables sur la tension de

circuit ouvert et le facteur de forme de la cellule, et ainsi conduire à une augmentation du rendement de conversion de la cellule solaire. Dans le même temps, un remplacement de l'électrolyte liquide et une optimisation de la morphologie de l'oxyde de zinc pourraient permettre d'obtenir des cellules à longue durée de vie et de fabrication plus aisée.

Les nanostructures composites d'oxyde de zinc, réalisées lors du présent travail, sont modulables, notamment la densité des nanofils qui peut être modifiée par le contrôle de la morphologie et de la chimie de la surface du substrat. Leur diamètre est déterminé par les conditions d'élaboration et la charge de nanoparticules dépend simplement du temps de croissance en solution. Outre le grand choix de morphologies possibles, la croissance des nanofils directement sur un substrat conducteur puis la formation des nanoparticules à la surface des nanofils assure un chemin de conduction privilégié des charges depuis le colorant vers le contact électrique. Ces caractéristiques sont intéressantes pour la réalisation de cellules solaires à colorant. L'amélioration de la stabilité chimique de l'oxyde de zinc vis-à-vis des autres composants de la cellule conditionnera le possible succès de l'intégration de telles nanostructures au sein de cellules solaires à colorant, ainsi que la réalisation de cellules efficaces et durables.

Annexes

ANNEXE A

Méthode de calcul de l'indice de réfraction d'un film mince à partir de sa transmittance et réflectance

Cette annexe présente la méthode d'inversion utilisée pour obtenir les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction d'un film mince à partir des spectres de transmittance et de réflectance. Les notations utilisées sont celles de la Section II.3.2.c page 69. Dans le cadre de cette annexe, la méthode d'inversion est détaillée pour un film test, ce qui permet de calculer à la fois son indice de réfraction mais aussi son épaisseur. Dans un second temps, les résultats obtenus sur des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sont comparés à des mesures d'ellipsométrie afin de valider la méthode d'inversion.

A.1 Calcul des spectres de transmittance et réflectance d'un film test

L'utilisation d'un film test est une procédure courante pour évaluer la validité de la méthode d'inversion [Chambouleyron 1997]. Une relation de dispersion proche de celle du matériau à analyser est choisie, ce qui fixe une valeur initiale pour l'indice de réfraction, noté $n_i(\lambda)$ et $\kappa_i(\lambda)$. Les spectres théoriques de transmittance et de réflectance sont calculés grâce à la fonction $KT(\lambda, n_i, \kappa_i, e_p, n_s, \kappa_s, e_s)$ définie par les Equations II.11 et II.12 page 70. La méthode d'inversion est alors appliquée à ces spectres théoriques ce qui permet de déduire les valeurs finales de l'indice de réfraction notées $n_f(\lambda)$ et $\kappa_f(\lambda)$. La comparaison des valeurs initiales et finales permet de savoir si l'inversion du système est possible et le cas échéant, d'estimer la validité de la méthode.

La relation de dispersion de Lorentz a été choisie pour obtenir les valeurs initiales de l'indice de réfraction [Poelman 2003] :

$$\begin{aligned} n_i^2 - \kappa_i^2 &= 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2 + \frac{g\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}} \\ 2n_i\kappa_i &= \frac{A\sqrt{g}\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + g\lambda^2} \end{aligned} \tag{A.1}$$

Cette relation de dispersion est consistante avec les relations de Kramers-Kronig. Les valeurs choisies pour la force de l'oscillateur $A = 1,76$, la longueur d'onde propre d'oscillation $\lambda_0 = 222 \text{ nm}$ et le facteur d'amortissement $g = 10,9 \text{ nm}^2$ permettent d'obtenir un indice

proche de celui d'un film d'oxyde stannique non dopé. Les courbes de $n_i(\lambda)$ et $\kappa_i(\lambda)$, ainsi que les spectres théoriques de transmittance et de réflectance d'un film test de 300 nm d'épaisseur sont présentés sur la Figure A.1.

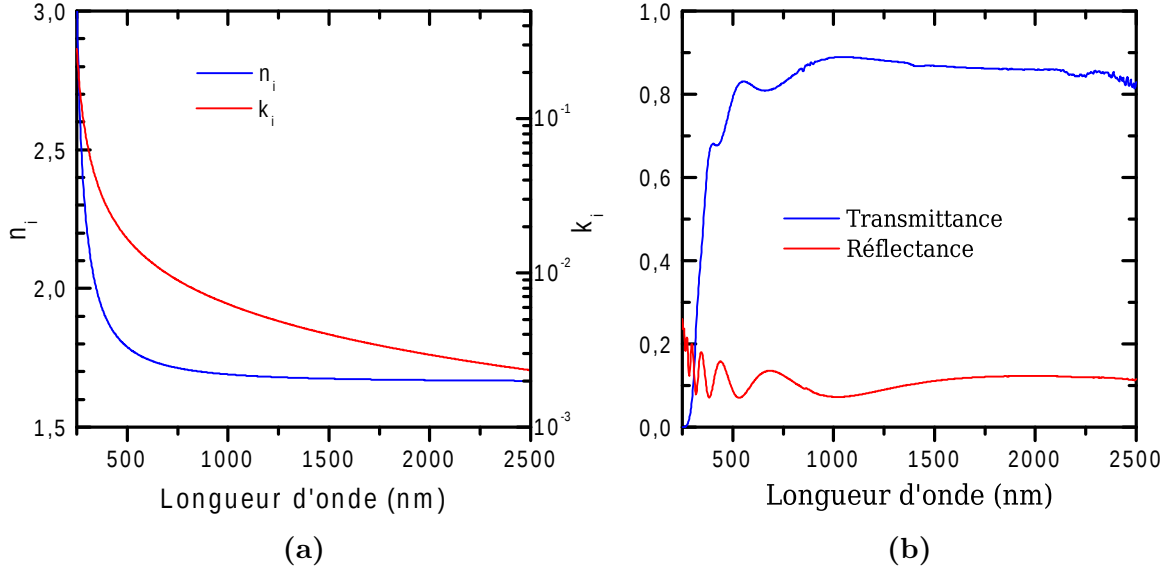


Figure A.1 – (a) Parties réelle n_i et imaginaire κ_i de l'indice de réfraction du film test. Courbes tirées des Equations A.1.
(b) Spectres de transmittance et réflectance théoriques calculés à partir des valeurs de n_i et κ_i .

A.2 Application de la méthode d'inversion au film test

La méthode d'inversion va être appliquée aux spectres de transmittance et réflectance théoriques de la Figure A.1b, comme s'il s'agissait de spectres mesurés sur un échantillon, afin d'en obtenir l'indice de réfraction.

A.2.1 Evaluation de la multiplicité des solutions

La première étape consiste à représenter la fonction Δ (qui est le carée de la somme des résidus et est définie par l'Equation II.15 page 73) en fonction de n et κ pour des longueurs d'onde fixées, telle que présentée sur la Figure A.2. Ceci permet de connaître la multiplicité des minimums de Δ . Dans le cas du film test, pour $\lambda = 250$ nm (Figure A.2a), la fonction Δ présente des « vallées » correspondant aux lignes bleues foncées. Ceci indique qu'il existe un continuum de couples (n, κ) minimisant Δ et donc qu'il n'est pas possible de retrouver le couple correspondant à celui de départ (n_i, κ_i) . En revanche, pour les autres longueurs d'onde étudiées, il existe un nombre fini de minimums locaux bien définis correspondant aux zones bleues foncées. Dans ces cas là, il est possible de retrouver les valeurs de l'indice originel moyennant une discrimination des autres minimums à l'aides des considérations physiques exposées page 73.

Sur les Figures A.2b–A.2e, les extremums locaux sont presque alignés parallèlement à l'axe des ordonnées. Ainsi une première valeur κ peut être évaluée avec une bonne

précision en prenant la valeur κ_a correspondant à celle du minimum global de Δ . De ce fait, la discrimination porte essentiellement sur n .

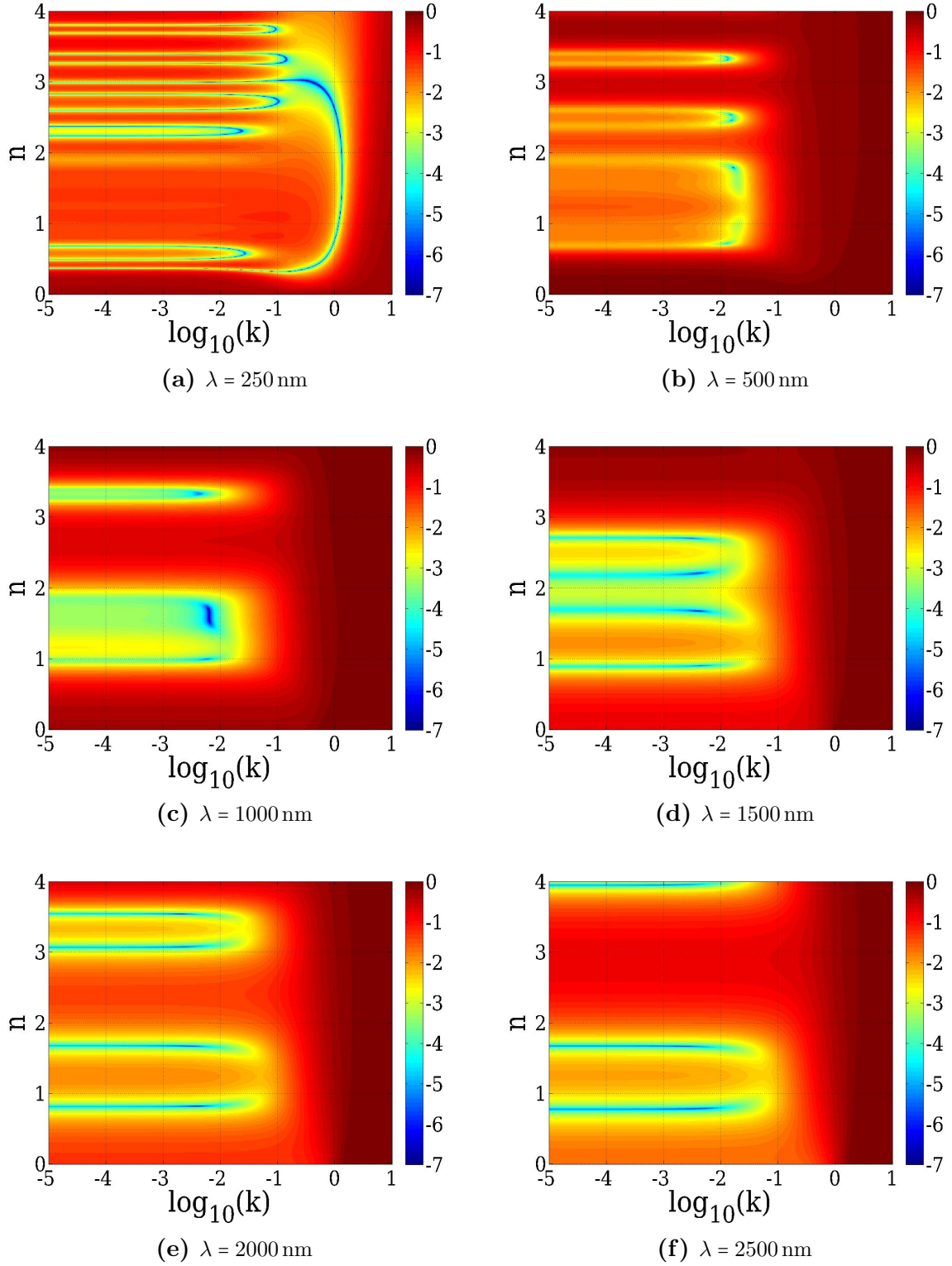


Figure A.2 – Représentation de $\log_{10}(\Delta(\lambda, n, \kappa))$ en fonction de n et $\log_{10}(\kappa)$ pour différentes longueurs d'onde.

A.2.2 Calcul de la dispersion de l'indice de réfraction

Afin de discriminer les solutions physiquement inacceptables, il faut représenter celles-ci en fonction de λ , car les critères de sélection évoqués précédemment s'appuient entre autre sur des formes particulières de $n(\lambda)$ et $\kappa(\lambda)$.

Comme évoqué précédemment, les différentes solutions possibles conduisent à des valeurs similaires de $\kappa \simeq \kappa_a$, avec κ_a la valeur qui correspond au minimum global de Δ .

Ensuite la fonction $\Delta(\lambda, n, \kappa_a)$ est tracée en fonction de λ et n . Pour tenir compte du fait que les extremums locaux ne sont pas rigoureusement alignés suivant l'axe des ordonnées, on considère la fonction $\min \{\Delta(\lambda, n, \kappa_a \pm \delta_{\kappa_a})\}$, où $\kappa_a \pm \delta_{\kappa_a}$ est un intervalle suffisamment large pour contenir toutes les valeurs de κ des extrémums locaux. Lors de cette étude, l'intervalle considéré a été $[\frac{\kappa_a}{2}; 2\kappa_a]$. Cette fonction est représentée sur la Figure A.3a. Les courbes bleues représentent les solutions potentielles de $n(\lambda)$. Une seule de ces courbes $n(\lambda)$ répond aux critères de discrimination choisis, celle-ci est indiquée sur la Figure A.3b par des étoiles blanches.

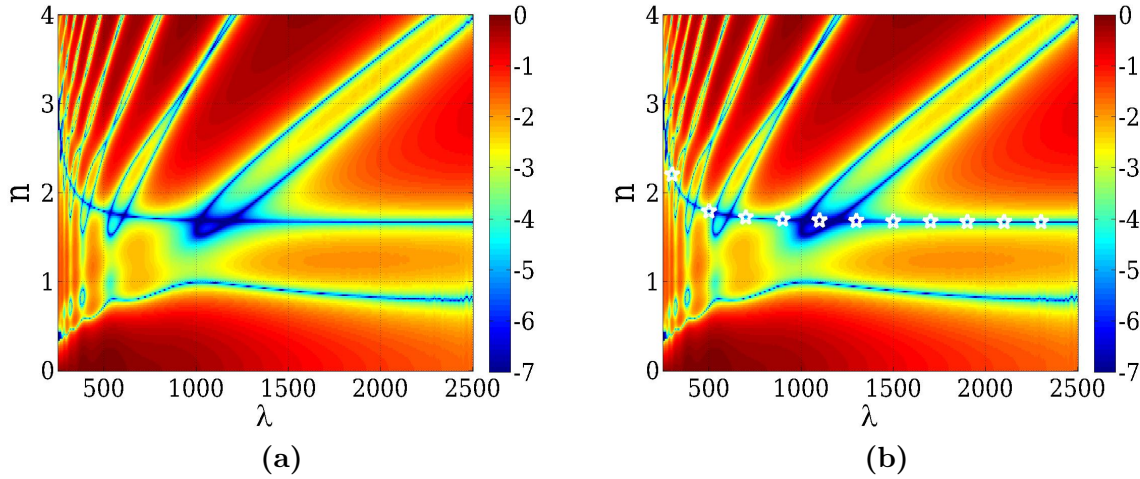


Figure A.3 – (a) Représentation de $\log_{10}(\min \{\Delta(\lambda, n, \kappa)\})$ en fonction de n et λ pour $\kappa(\lambda) \in [\kappa_a(\lambda) \pm \delta_{\kappa_a}(\lambda)]$. (b) Même représentation, la solution physiquement acceptable est repérée par des étoiles.

Des points de cette courbe sont sélectionnés graphiquement puis une interpolation permet d'attribuer une valeur estimée de n pour chaque longueur d'onde notée n_a .

Enfin n et κ sont ajustés au mieux en imposant que leurs valeurs appartiennent respectivement aux intervalles $n_1 \pm \delta_{n_a}$ et $\kappa_a \pm \delta_{\kappa_a}$. Lors de cette étude, δ_{n_a} a été fixé à 0,05. Puis les courbes sont lissées.

Les courbes finales de $n_f(\lambda)$ et $\kappa_f(\lambda)$ obtenues sont comparées aux courbes des valeurs initiales $n_i(\lambda)$ et $\kappa_i(\lambda)$ sur la Figure A.4. Puisque les courbes initiales et finales de l'indice de réfraction en fonction de λ sont confondues sur la majeure partie du spectre, la validité de la méthode d'inversion est très satisfaisante.

Les déviations visibles pour les plus faibles longueurs d'onde sont dues à une multiplicité élevée des solutions, telles que présentées sur la Figure A.2a. Les perturbations de n_f pour $\lambda = 600, 1000$ et 1200 nm sont provoquées par l'intersection de la courbe $n(\lambda)$ avec des solutions parasites, comme on peut le voir sur la Figure A.3. Les écarts entre κ_i et κ_f pour les grandes longueurs d'ondes sont amplifiés par la représentation logarithmique et sont dus à la forme des minimums visibles sur les Figures A.2e et A.2f. En effet, ces

minimums ont une forme étirée le long de l'axe des abscisses, ce qui indique que κ peut prendre plusieurs valeurs sans changer Δ de manière significative et donc la valeur de κ est en partie indéterminée.

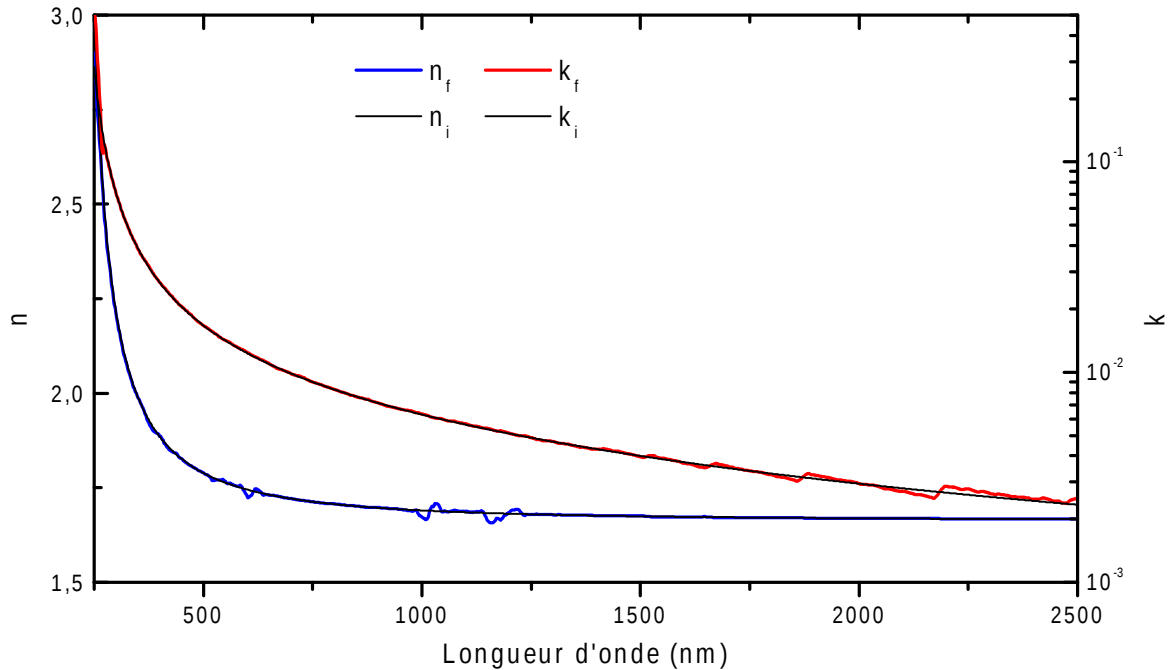


Figure A.4 – *Evaluation de la fidélité de la méthode d'inversion utilisée par comparaison des valeurs initiales et finales de l'indice de réfraction.*

A.2.3 Calcul de l'épaisseur du film

Le film test a une épaisseur de 300 nm. Lors des précédents calculs, l'épaisseur du film était donc connue ($e_p = 300$ nm). Dans cette partie, on va supposer que e_p est inconnue et montrer qu'il est possible de retrouver sa valeur.

Il faut expliciter la dépendance en épaisseur de Δ donnée par l'Equation II.15. Ainsi $\Delta(\lambda, n, \kappa)$ devient $\Delta(\lambda, n, \kappa, e_p)$. La méthode d'inversion précédente peut être appliquée en fixant la constante e_p à différentes valeurs. Ensuite, il suffit d'étudier les représentations du minimum de $\Delta(\lambda, n, \kappa, e_p = cte)$ en fonction de n et λ pour les différentes épaisseurs considérées et $\kappa(\lambda) \in [\kappa_a(\lambda) \pm \delta_{\kappa_a(\lambda)}]$. Ces représentations sont visibles sur la Figure A.5

On peut alors remarquer que les courbes bleues qui sont les valeurs possibles de $n(\lambda)$ varient fortement avec e_p . De plus, si e_p prend une valeur différente de l'épaisseur réelle du film, il n'est pas possible de trouver une courbe $n(\lambda)$ qui réponde aux critères de discrimination car les courbes bleues sont oscillantes.

Ainsi l'épaisseur réelle du film mince peut être calculée avec une précision de l'ordre de quelques nanomètres en traçant les fonctions $\Delta(\lambda, n, \kappa, e_p)$ en fonction de n et λ et en cherchant la valeur de e_p qui conduit à des solutions de $n(\lambda)$ qui soient physiquement acceptables.

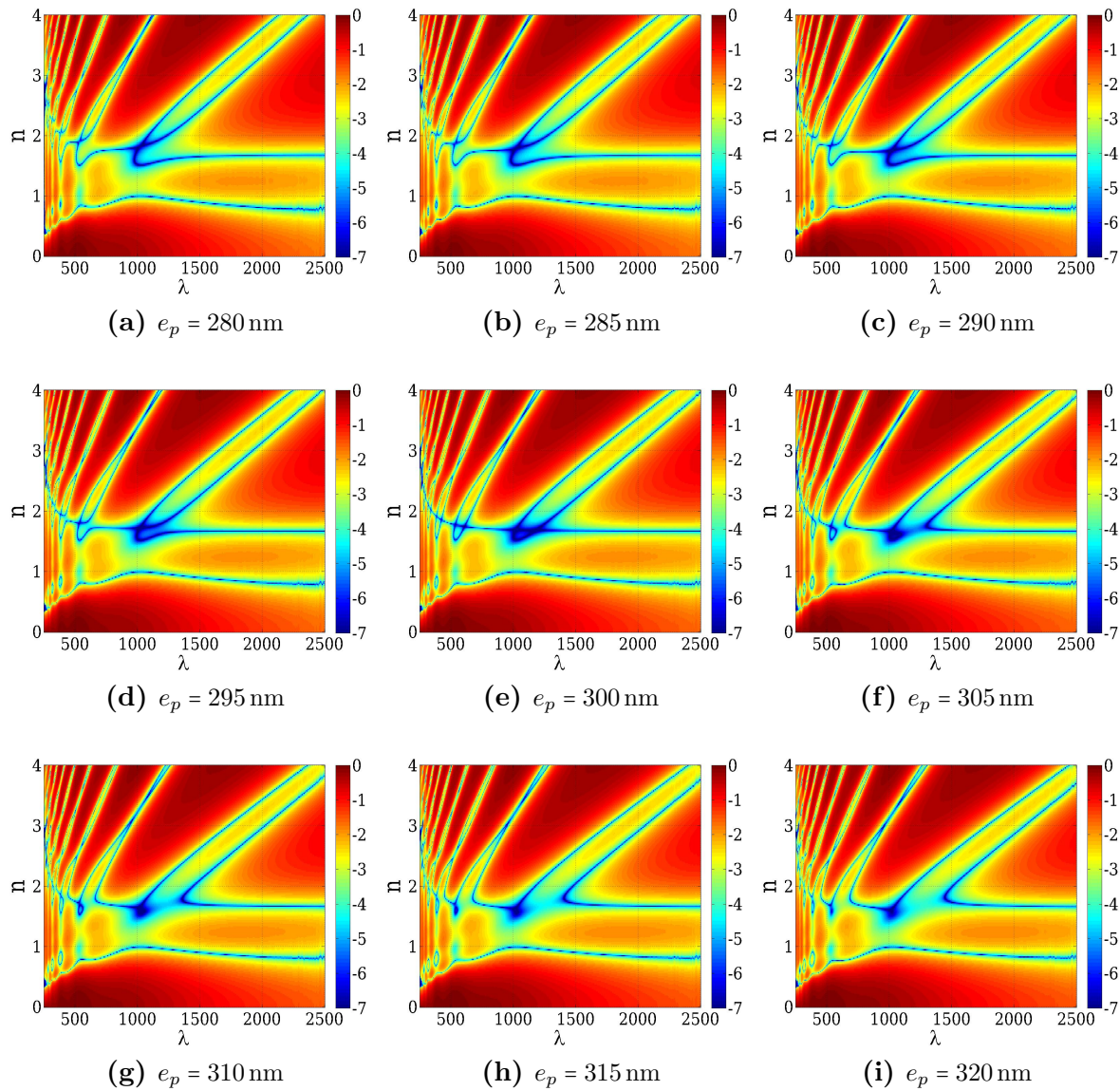


Figure A.5 – Représentation de $\log_{10}(\min\{\Delta(\lambda, n, \kappa, e_p)\})$ en fonction de n et λ pour différentes valeurs supposées de e_p avec $\kappa(\lambda) \in [\kappa_a(\lambda) \pm \delta_{\kappa_a}(\lambda)]$.

A.3 Validation de la méthode d'inversion par ellipsométrie

Les valeurs de n et k mesurées par la méthode développée sur les couches minces de SnO_2 sont comparées à celles mesurées par ellipsométrie spectroscopique sur les Figures A.6 et A.7. Les valeurs sont en bon accord, ce qui permet de valider la méthode de mesure de l'indice de réfraction à partir des spectres de transmittance et réflectance dans le cas de films minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposé sur verre.

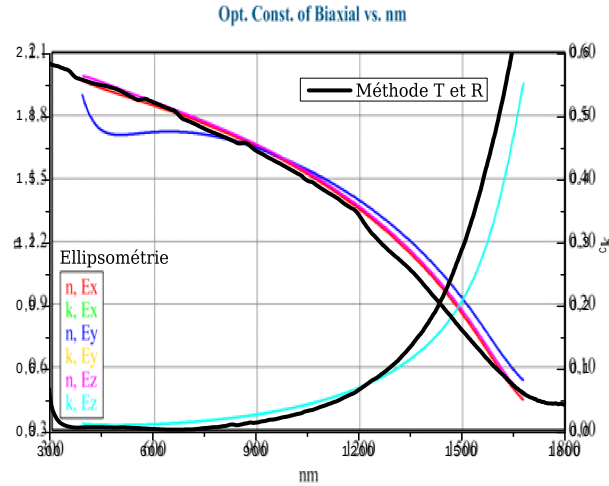


Figure A.6 – Comparaison des résultats obtenus à l'aide de la méthode développée dans le cadre de cette étude et ceux obtenus par ellipsométrie.

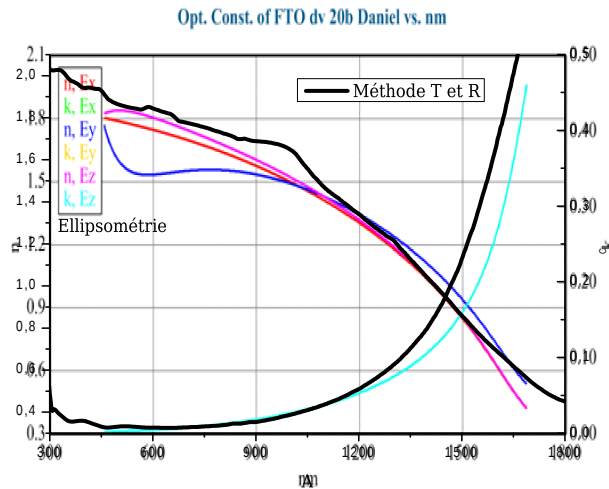


Figure A.7 – Comparaison des résultats obtenus à l'aide de la méthode développée dans le cadre de cette étude et ceux obtenus par ellipsométrie.

ANNEXE B

Sensibilité paramétrique de l'ajustement des spectres d'impédance

B.1 Introduction

La spectroscopie d'impédance des cellules solaires à colorant effectuée en condition de circuit ouvert et sous éclairage standard permet de mesurer des grandeurs reliées au transport des électrons dans le semi-conducteur et à la recombinaison de ceux-ci à l'interface semi-conducteur / colorant / électrolyte. Le modèle utilisé pour ajuster les spectres d'impédance dépend de nombreux paramètres, le but de cette partie est de savoir si chaque paramètre peut être évalué sans ambiguïté.

La fonction utilisée pour l'ajustement des spectres d'impédance est détaillée aux Chapitres II et V :

$$Z = \sqrt{\frac{R_w R_k}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_k}\right)^{\psi_k}}} \coth \sqrt{\left(\frac{R_w}{R_k}\right) \left(1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_k}\right)^{\psi_k}\right)} + \frac{R_{pt}}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_{pt}}\right)^{\psi_{pt}}} + R_s \quad (\text{B.1})$$

$$Z = Z(\omega, R_w, R_k, \omega_k, \psi_k, R_{pt}, \omega_{pt}, \psi_{pt}, R_s) \quad (\text{B.2})$$

Cette impédance dépend de la pulsation ω et de 8 autres paramètres.

B.2 Définition de la sensibilité paramétrique

Soit $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$, f étant une fonction explicite connue. Le coefficient de sensibilité paramétrique absolu noté *SPA* du $i^{\text{ème}}$ paramètre est défini comme le rapport entre le changement de f suite à un changement de Δx_i du $i^{\text{ème}}$ paramètre et Δx_i lui même [Robert 1992] :

$$SPA = \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_i + \Delta x_i, \dots, x_n) - y}{\Delta x_i} \quad (\text{B.3})$$

L'inconvénient de ces coefficients est qu'ils ne sont pas adimensionnels et de ce fait ils ne sont pas comparables si les paramètres n'ont pas les mêmes dimensions. Pour cela, il est nécessaire de définir le coefficient de sensibilité paramétrique relative *SPR* en normalisant le numérateur et le dénominateur de l'Equation B.3, [Robert 1992] :

$$SPR = \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_i + \Delta x_i, \dots, x_n) - y}{y} \left(\frac{\Delta x_i}{x_i} \right)^{-1} \quad (\text{B.4})$$

Dans le cadre d'un ajustement, l'analyse de la sensibilité paramétrique doit être réalisée en fixant les n paramètres x_i à leur valeur optimale déterminée au préalable.

B.3 Application au modèle d'impédance

Les coefficients SPR ont été calculés pour les 8 paramètres (R_w , R_k , ω_k , ψ_k , R_{pt} , ω_{pt} , ψ_{pt} , R_s) et pour chaque spectre en utilisant leurs valeurs optimales déterminées par un ajustement à l'aide de la méthode des moindres carrés. La valeur de $\frac{\Delta x_i}{x_i}$ a été fixée à 5 %. Les résultats pour les trois types d'échantillons étudiés, sont reportés sur les Figures B.1 B.2 et B.3 .

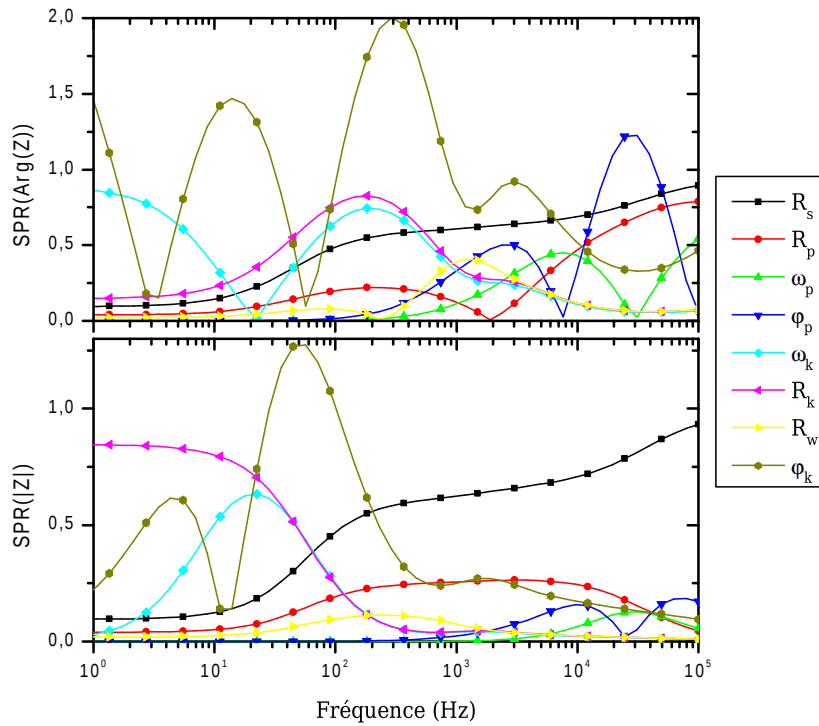


Figure B.1 – Coefficients de sensibilité relative calculés pour la phase et le module de l'impédance dans le cas d'un échantillon de nanofils seuls.

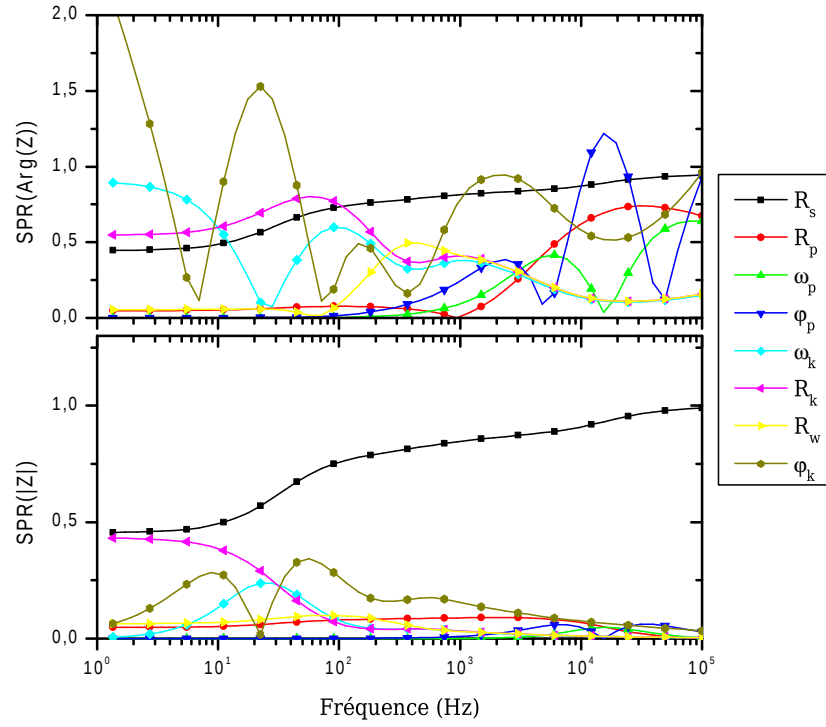


Figure B.2 – Coefficients de sensibilité relative calculés pour la phase et le module de l'impédance dans le cas d'un échantillon de nanofils couverts.

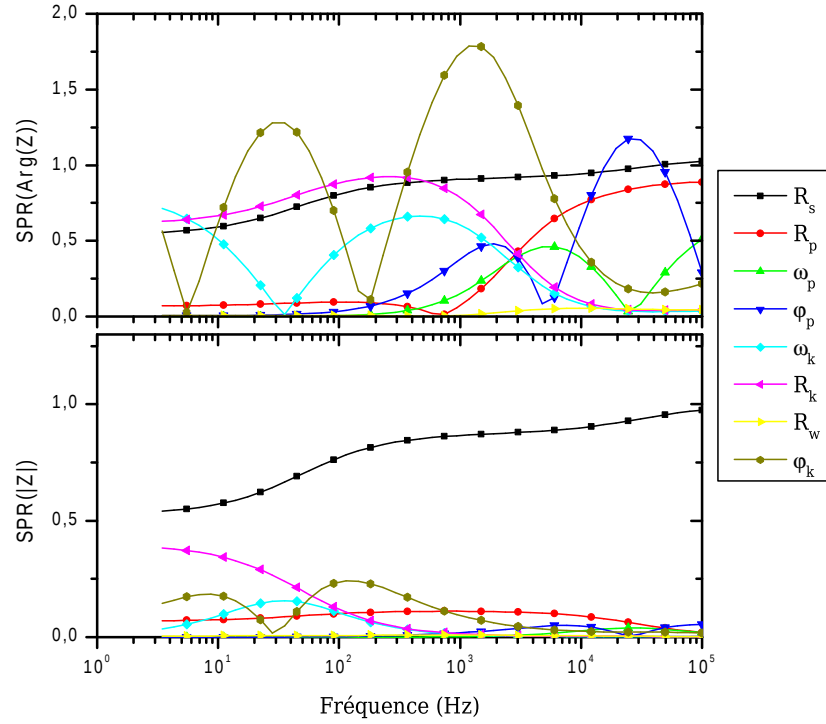


Figure B.3 – Coefficients de sensibilité relative calculés pour la phase et le module de l'impédance dans le cas d'un échantillon de nanofils comblés.

Les paramètres relatifs au ZnO sont R_w , R_k et ω_k . On remarque que la sensibilité des deux derniers paramètres est grande, notamment à basse fréquence et par conséquent, leur détermination peut se faire sans ambiguïté. Par contre, la sensibilité sur le paramètre R_w est faible, voire négligeable dans le cas de la cellule intégrant des nanofils comblés. Dans ce cas, la valeur de ce paramètre ne peut pas être déterminée avec certitude.

Afin de compléter l'étude du modèle, il faut calculer pour chaque paramètre, dans quel intervalle ce dernier peut varier sans dégrader l'ajustement. La qualité de l'ajustement est évaluée à l'aide de la somme du carré des résidus noté Δ_Z qui est la quantité à minimiser lors d'un ajustement et $\Delta_{Z,opt}$ est le minimum de cette quantité. Le critère choisi pour déterminer l'intervalle de confiance δi du $i^{\text{ème}}$ paramètre est : $\frac{\Delta_Z}{\Delta_{Z,opt}} < 1,03$, le $i^{\text{ème}}$ paramètre étant fixé et les valeurs des autres paramètres étant à nouveau ajustées au mieux. La Figure B.4 illustre graphiquement la détermination de l'intervalle de confiance du paramètre R_w . On remarque que dans le cas des nanofils comblés le minimum de la fonction $\frac{\Delta_Z}{\Delta_{Z,opt}}$ n'est pas clairement défini, ce qui est du à l'absence de sensibilité sur ce paramètre, dans ce cas seule une valeur maximale peut être estimée.

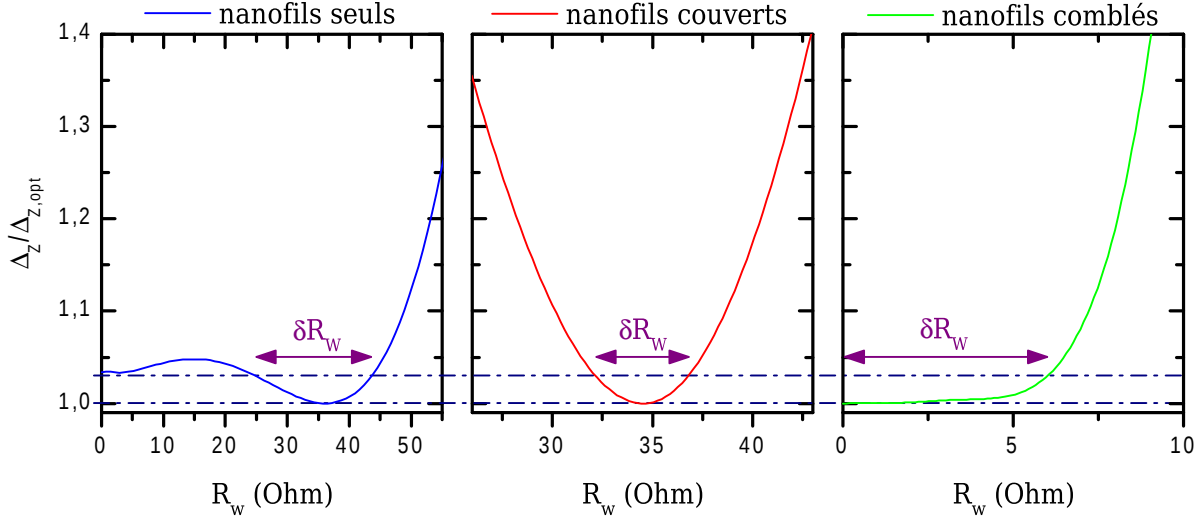


Figure B.4 – Evolution de la somme du carré des résidus normalisée en fonction de la variation du paramètre R_w .

Bibliographie générale

Bibliographie

- [Adachi 2006] Motonari Adachi, Masaru Sakamoto, Jinting Jiu, Yukio Ogata et Seiji Isoda. *Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 28, pages 13872–13880, 2006. 83, 84, 186
- [Agashe 1988] Chitra Agashe, B.R. Marathe, M.G. Takwale et V.G. Bhide. *Structural properties of SnO₂ : F films deposited by spray pyrolysis technique*. Thin Solid Films, vol. 164, no. 0, pages 261 – 264, 1988. 43
- [Agashe 1996] Chitra Agashe et S. S. Major. *Effect of heavy doping in SnO₂ :F films*. Journal of Materials Science, vol. 31, pages 2965–2969, 1996. 43, 103, 105
- [Agashe 2009] Chitra Agashe, J. Hüpkens, G. Schöpe et M. Berginski. *Physical properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin dioxide films as transparent conductor*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, no. 8, pages 1256 – 1262, 2009. 43
- [Anta 2008] Juan A. Anta et Victor Morales-Florez. *Combined Effect of Energetic and Spatial Disorder on the Trap-Limited Electron Diffusion Coefficient of Metal-Oxide Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, no. 27, pages 10287–10293, 2008. 19
- [Aqili 2002] Akram K. S. Aqili et Asghari Maqsood. *Determination of Thickness, Refractive Index, and Thickness Irregularity for Semiconductor Thin Films from Transmission Spectra*. Appl. Opt., vol. 41, no. 1, pages 218–224, Jan 2002. 70
- [Arakawa 2003] Hironori Arakawa et Kohjiro Hara. Semiconductor photochemistry and photophysics, volume 10 of *Molecular and supramolecular photochemistry*. Dekker, 2003. 14
- [Asbury 1999] John B. Asbury, YongQiang Wang et Tianquan Lian. *Multiple-Exponential Electron Injection in Ru(dcbpy)₂(SCN)₂ Sensitized ZnO Nanocrystalline Thin Films*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 103, no. 32, pages 6643–6647, 1999. 32
- [Ashcroft 1976] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin. Solid state physics. 1976. 124
- [Ashfold 2007] Michael N.R. Ashfold, Rachel P. Doherty, N. George Ndifor-Angwafor, D. Jason Riley et Ye Sun. *The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures*. Thin Solid Films, vol. 515, no. 24, pages 8679 – 8683, 2007. 33
- [Baccarani 1978] G. Baccarani, B. Riccò et G. Spadini. *Transport properties of polycrystalline silicon films*. Journal of Applied Physics, vol. 49, no. 11, pages 5565–5570, 1978. 135

- [Bang 2003] Kyu-Hyun Bang, Deuk-Kyu Hwang, Sang-Wook Lim et Jae-Min Myoung. *Effects of growth temperature on the properties of ZnO/GaAs prepared by metalorganic chemical vapor deposition*. Journal of Crystal Growth, vol. 250, no. 3-4, pages 437 – 443, 2003. 35, 36, 143
- [Barbé 1997] Christophe J. Barbé, Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Valery Shklover et Michael Grätzel. *Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 80, no. 12, pages 3157–3171, 1997. 24, 163
- [Barsoukov 2005] Evgenij Barsoukov et J. Ross Macdonald. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications second edition. Wiley, 2005. 85
- [Batzill 2005] Matthias Batzill et Ulrike Diebold. *The surface and materials science of tin oxide*. Progress in Surface Science, vol. 79, no. 2-4, pages 47 – 154, 2005. 41, 116, 158
- [Bauer 2002] Christophe Bauer, Gerrit Boschloo, Emad Mukhtar et Anders Hagfeldt. *Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Ru(tcterpy)(NCS)₃-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 49, pages 12693–12704, 2002. 19
- [Baxter 2005a] Jason B. Baxter et Eray S. Aydil. *Epitaxial growth of ZnO nanowires on a- and c-plane sapphire*. Journal of Crystal Growth, vol. 274, no. 3-4, pages 407 – 411, 2005. 36
- [Baxter 2005b] Jason B. Baxter et Eray S. Aydil. *Nanowire-based dye-sensitized solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 86, no. 5, page 053114, 2005. 26, 27
- [Baxter 2006a] J B Baxter, A M Walker, K van Ommering et E S Aydil. *Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells*. Nanotechnology, vol. 17, no. 11, page S304, 2006. 27, 34
- [Baxter 2006b] Jason B. Baxter et Eray S. Aydil. *Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, no. 5, pages 607 – 622, 2006. 28, 35, 165
- [Baxter 2009] Jason B. Baxter et Eray S. Aydil. *Metallorganic Chemical Vapor Deposition of ZnO Nanowires from Zinc Acetylacetonate and Oxygen*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 156, no. 1, pages H52–H58, 2009. 35, 36, 58
- [Belgacem 1990] S. Belgacem et R. Bennaceur. *Propriétés optiques des couches minces de SnO₂ et CuInS₂ airless spray*. Rev. Phys. Appl. (Paris), vol. 25, no. 12, pages 1245–1258, 1990. 133
- [Beltràn 2003] A. Beltràn, J. Andrés, E. Longo et E. R. Leite. *Thermodynamic argument about SnO₂ nanoribbon growth*. vol. 83, no. 4, pages 635–637, 2003. 116
- [Benkstein 2003] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat et A. J. Frank. *Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 31, pages 7759–7767, 2003. 24
- [Bisquert 1999] Juan Bisquert, Germà Garcia-Belmonte et Francisco Fabregat-Santiago. *Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 3, pages 337–347, 1999. 16, 18

-
- [Bisquert 2002] Juan Bisquert. *Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 2, pages 325–333, 2002. 83, 186
- [Bisquert 2004] Juan Bisquert et Vyacheslav S. Vikhrenko. *Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, no. 7, pages 2313–2322, 2004. 19, 20, 174, 177
- [Boschloo 2002] Gerrit Boschloo, Henrik Lindström, Eva Magnusson, Anna Holmberg et Anders Hagfeldt. *Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, vol. 148, no. 1-3, pages 11 – 15, 2002. 8
- [Boschloo 2006a] G. Boschloo, T. Edvinsson et A. Hagfeldt. Nanostructured materials for solar energy conversion, chapitre Dye-Sensitized Nanostructured ZnO Electrodes for Solar Cell Applications, pages 227–254. Elsevier, 2006. 31, 32
- [Boschloo 2006b] Gerrit Boschloo, Leif Hagman et Anders Hagfeldt. *Quantification of the Effect of 4-tert-Butylpyridine Addition to I^-/I_3^- Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO_2 Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 26, pages 13144–13150, 2006. 20
- [Boyle 2002] David S. Boyle, Kuveshni Govender et Paul O'Brien. *Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO : substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth*. Chem. Commun., no. 1, pages 80–81, 2002. 34
- [Brooks 1955] Harvey Brooks. *Theory of the Electrical Properties of Germanium and Silicon*. volume 7 of *Advances in Electronics and Electron Physics*, pages 85 – 182. Academic Press, 1955. 131
- [Brown 1967] R. A. Brown. *Resonance Scattering and the Electrical and Thermal Resistivities Associated with Extended Defects in Crystals*. Phys. Rev., vol. 156, pages 692–700, Apr 1967. 136
- [Bruneaux 1991] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment et A. Messad. *Correlation between structural and electrical properties of sprayed tin oxide films with and without fluorine doping*. Thin Solid Films, vol. 197, no. 1-2, pages 129 – 142, 1991. 101, 136
- [Bruneaux 1994] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment et A. Messad. *Structural, electrical and interfacial properties of sprayed SnO_2 films*. Electrochimica Acta, vol. 39, no. 8-9, pages 1251 – 1257, 1994. 105
- [Burstein 1954] Elias Burstein. *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*. Phys. Rev., vol. 93, pages 632–633, Feb 1954. 39
- [Bwana 2008] Nicholas Bwana. *Effects of the morphology of the electrode nanostructures on the performance of dye-sensitized solar cells*. Nano Research, vol. 1, pages 483–489, 2008. 26
- [Cahen 2000] David Cahen, Gary Hodes, Michael Grätzel, Jean Francois Guillemoles et Ilan Riess. *Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 9, pages 2053–2059, 2000. 17
- [Cameron 2005] P. J. Cameron et L. M. Peter. *How Does Back-Reaction at the Conducting Glass Substrate Influence the Dynamic Photovoltage Response of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells ?* The Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, no. 15, pages 7392–7398, 2005. 19, 174
-

- [Cao 1996] Fei Cao, Gerko Oskam, Gerald J. Meyer et Peter C. Searson. *Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 100, no. 42, pages 17021–17027, 1996. 18, 174
- [Chambouleyron 1997] I. Chambouleyron, J. M. Martinez, A. C. Moretti et M. Mulato. *Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra*. Appl. Opt., vol. 36, no. 31, pages 8238–8247, Nov 1997. 203
- [Chattopadhyay 1981] D. Chattopadhyay et H. J. Queisser. *Electron scattering by ionized impurities in semiconductors*. Rev. Mod. Phys., vol. 53, pages 745–768, Oct 1981. 131
- [Chen 2009] Y. Chen, C. Ho, H. Lai et J. Du. *The formation of well-oriented dense ZnO film using MOCVD*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, vol. 61, pages 23–27, 2009. 35, 36, 146, 152, 153
- [Cheng 2008] Hsin-Ming Cheng, Wei-Hao Chiu, Chia-Hua Lee, Song-Yeu Tsai et Wen-Feng Hsieh. *Formation of Branched ZnO Nanowires from Solvothermal Method and Dye-Sensitized Solar Cells Applications*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, no. 42, pages 16359–16364, 2008. 34, 35
- [Chopra 1983] K.L. Chopra, S. Major et D.K. Pandya. *Transparent conductors—A status review*. Thin Solid Films, vol. 102, no. 1, pages 1 – 46, 1983. 98
- [Clifford 2007] John N. Clifford, Emilio Palomares, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel et James R. Durrant. *Dye Dependent Regeneration Dynamics in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells :Evidence for the Formation of a Ruthenium Bipyridyl Cation/Iodide Intermediate*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 17, pages 6561–6567, 2007. 15
- [Consonni 2010] V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert et H. Riechert. *Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires : Origin of their self-induced formation and initial radius*. Phys. Rev. B, vol. 81, no. 8, page 085310, Feb 2010. 152
- [Consonni 2012] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel et D. Bellet. *Thickness effects on the texture development of fluorine-doped SnO₂ thin films : The role of surface and strain energy*. Journal of Applied Physics, vol. 111, no. 3, page 033523, 2012. 114, 116
- [Conwell 1950] E. Conwell et V. F. Weisskopf. *Theory of Impurity Scattering in Semiconductors*. Phys. Rev., vol. 77, no. 3, pages 388–390, 1950. 131
- [de Jongh 1996] P. E. de Jongh et D. Vanmaekelbergh. *Trap-Limited Electronic Transport in Assemblies of Nanometer-Size TiO₂ Particles*. Phys. Rev. Lett., vol. 77, no. 16, pages 3427–3430, Oct 1996. 19
- [Denton 1972] R E Denton, R D Campbell et S G Tomlin. *The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 5, no. 4, page 852, 1972. 70
- [Desilvestro 1985] Jean Desilvestro, Michael Grätzel, Ladislav Kavan, Jacques Moser et Jan Augustynski. *Highly efficient sensitization of titanium dioxide*. J. Am. Chem. Soc., vol. 107, pages 2988–2990, 1985. 8
- [Detavernier 2003] C. Detavernier, S. Rossnagel, C. Noyan, S. Guha, Jr. C. Cabral et C. Lavoie. *Thermodynamics and kinetics of room-temperature microstructural evolution in copper films*. Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 5, pages 2874–2881, 2003. 114

-
- [Dloczik 1997] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw et I. Uhlendorf. *Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells : Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, no. 49, pages 10281–10289, 1997. 175
- [Durr 2006] M. Durr, A. Yasuda et G. Nelles. *On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-tert-butyl pyridine as additive to the electrolyte*. Applied Physics Letters, vol. 89, no. 6, page 061110, 2006. 20
- [Elangovan 2005] E. Elangovan et K. Ramamurthi. *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*. Applied Surface Science, vol. 249, no. 1-4, pages 183 – 196, 2005. 42
- [Elias 2008] J. Elias, R. Tena-Zaera et C. Lévy-Clément. *Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 621, no. 2, pages 171 – 177, 2008. Special Issue in Honor of Professor Israel Rubinstein. 33
- [Ellmer 2001] K. Ellmer. *Resistivity of polycrystalline zinc oxide films : current status and physical limit*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 34, no. 21, page 3097, 2001. 30, 42
- [Ellmer 2008] Klaus Ellmer et Rainald Mientus. *Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides : A comparative study of zinc oxide and indium oxide*. Thin Solid Films, vol. 516, no. 14, pages 4620 – 4627, 2008. 131
- [Enache-Pommer 2007] Emil Enache-Pommer, Janice E. Boercker et Eray S. Aydil. *Electron transport and recombination in polycrystalline TiO₂ nanowire dye-sensitized solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 91, no. 12, page 123116, 2007. 26
- [Enache-Pommer 2009] Emil Enache-Pommer, Bin Liu et Eray S. Aydil. *Electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells made from single-crystal rutile TiO₂ nanowires*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 11, pages 9648–9652, 2009. 26
- [Erginsoy 1950] Cavid Erginsoy. *Neutral Impurity Scattering in Semiconductors*. Phys. Rev., vol. 79, pages 1013–1014, Sep 1950. 131
- [Ferber 1998] Jörg Ferber et Joachim Luther. *Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 54, no. 1-4, pages 265 – 275, 1998. 172
- [Ferber 2001] Jörg Ferber et Joachim Luther. *Modeling of Photovoltage and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 21, pages 4895–4903, 2001. 17
- [Ferrer 2011] F.J. Ferrer, J. Gil-Rostra, A. Terriza, G. Rey, C. Jiménez, J. Garcia-Lopez et F. Yubero. *Quantification of low levels of fluorine content in thin films*. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, vol. 274, pages 65–69, 2011. 132
- [Fonstad 1971] C. G. Fonstad et R. H. Rediker. *Electrical Properties of High Quality Stannic Oxide Crystals*. Journal of Applied Physics, vol. 42, no. 7, pages 2911–2918, 1971. 131
- [Frank 2004] Arthur J. Frank, Nikos Kopidakis et Jao van de Lagemaat. *Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells : transport, recombination and photovoltaic properties*. Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, no. 13-14, pages 1165 – 1179, 2004. 19
-

- [Galoppini 2006] Elena Galoppini, Jonathan Rochford, Hanhong Chen, Gaurav Saraf, Yicheng Lu, Anders Hagfeldt et Gerrit Boschloo. *Fast Electron Transport in Metal Organic Vapor Deposition Grown Dye-sensitized ZnO Nanorod Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 33, pages 16159–16161, 2006. 27, 178
- [Gao 2006] Y.-F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato et K. Koumoto. *Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties*. Journal of Crystal Growth, vol. 286, no. 2, pages 445 – 450, 2006. 172
- [Gao 2007] Yanfeng Gao, Masayuki Nagai, Tien-Chih Chang et Jing-Jong Shyue. *Solution-Derived ZnO Nanowire Array Film as Photoelectrode in Dye-Sensitized Solar Cells*. Crystal Growth & Design, vol. 7, no. 12, pages 2467–2471, 2007. 34
- [Ge 2007] M.Y. Ge, H.P. Wu, L. Niu, J.F. Liu, S.Y. Chen, P.Y. Shen, Y.W. Zeng, Y.W. Wang, G.Q. Zhang et J.Z. Jiang. *Nanostructured ZnO : From monodisperse nanoparticles to nanorods*. Journal of Crystal Growth, vol. 305, no. 1, pages 162 – 166, 2007. 144
- [Gerischer 1968] H. Gerischer, M.E. Michel-Beyerle, F. Rebentrost et H. Tributsch. *Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap*. Electrochimica Acta, vol. 13, no. 6, pages 1509 – 1515, 1968. 8
- [Ghadiri 2010] Elham Ghadiri, Nima Taghavinia, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel et Jacques-E. Moser. *Enhanced Electron Collection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanostructured TiO₂ Hollow Fibers*. Nano Letters, vol. 10, no. 5, pages 1632–1638, 2010. 178
- [Ghoshtagore 1978] R. N. Ghoshtagore. *Mechanism of CVD Thin Film SnO₂ Formation*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 125, no. 1, pages 110–117, 1978. 43, 91
- [Gillaizeau-Gauthier 2001] Isabelle Gillaizeau-Gauthier, Fabrice Odobel, Monica Alebbi, Roberto Argazzi, Emiliana Costa, Carlo Alberto Bignozzi, Ping Qu et Gerald J. Meyer. *Phosphonate-Based Bipyridine Dyes for Stable Photovoltaic Devices*. Inorganic Chemistry, vol. 40, no. 23, pages 6073–6079, 2001. 9
- [Ginley 2010] Hideo ; Paine David C. Ginley David S. ; Hosono. *Handbook of transparent conductors*. Springer US, 2010. 124
- [Giraldi 2004] T. R. Giraldi, M. T. Escote, M. I. B. Bernardi, V. Bouquet, E. R. Leite, E. Longo et J. A. Varela. *Effect of Thickness on the Electrical and Optical Properties of Sb Doped SnO₂ (ATO) Thin Films*. Journal of Electroceramics, vol. 13, pages 159–165, 2004. 43
- [Gordon 1996] Roy G. Gordon. *Preparation and Properties of Transparent Conductors*. MRS Proceedings, vol. 426, page 419, 1996. 40
- [Gordon 2000] Roy G. Gordon. *Criteria for Choosing Transparent Conductors*. MRS Bulletin, vol. 25, pages 52–57, 2000. 40, 41
- [Govender 2004] Kuveshni Govender, David S. Boyle, Peter B. Kenway et Paul O'Brien. *Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution*. J. Mater. Chem., vol. 14, no. 16, pages 2575–2591, 2004. 33, 34, 35
- [Grätzel 2003] Michael Grätzel. *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews, vol. 4, no. 2, pages 145 – 153, 2003. 22

-
- [Greene 2003] Lori E. Greene, Matt Law, Joshua Goldberger, Franklin Kim, Justin C. Johnson, Yanfeng Zhang, Richard J. Saykally et Peidong Yang. *Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 26, pages 3031–3034, 2003. 34
- [Greene 2005] Lori E. Greene, Matt Law, Dawud H. Tan, Max Montano, Josh Goldberger, Gabor Somorjai et Peidong Yang. *General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds*. *Nano Letters*, vol. 5, no. 7, pages 1231–1236, 2005. 34
- [Greene 2006] Lori E. Greene, Benjamin D. Yuhas, Matt Law, David Zitoun et Peidong Yang. *Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires*. *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 19, pages 7535–7543, 2006. 34
- [Gregg 2001] Brian A. Gregg, Francois Pichot, Suzanne Ferrere et Clark L. Fields. *Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces*. *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 7, pages 1422–1429, Janvier 2001. 20
- [Gregg 2003] Brian A. Gregg. *Excitonic Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 20, pages 4688–4698, 2003. 17
- [Guerin 2010] V. M. Guerin, C. Magne, Th. Pauporté, T. Le Bahers et J. Rathousky. *Electrodeposited Nanoporous versus Nanoparticulate ZnO Films of Similar Roughness for Dye-Sensitized Solar Cell Applications*. *Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, no. 12, pages 3677–3685, 2010. 32, 184
- [Guerin 2011] Victoire-Marie Guerin et Thierry Pauporte. *From nanowires to hierarchical structures of template-free electrodeposited ZnO for efficient dye-sensitized solar cells*. *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pages 2971–2979, 2011. 28, 33
- [Haacke 1976] G. Haacke. *New figure of merit for transparent conductors*. *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 9, pages 4086–4089, 1976. 121
- [Hagfeldt 2010] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo et Henrik Pettersson. *Dye-Sensitized Solar Cells*. *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pages 6595–6663, 2010. 10, 19, 21
- [Haitjema 1989] H. Haitjema. *Spectrally selective tin oxide and indium oxide coatings*. PhD thesis, Technische Universiteit Delft, 1989. 123
- [Halme 2008] Janne Halme, Kati Miettunen et Peter Lund. *Effect of Nonuniform Generation and Inefficient Collection of Electrons on the Dynamic Photocurrent and Photovoltage Response of Nanostructured Photoelectrodes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 51, pages 20491–20504, 2008. 82
- [Hamberg 1986] I. Hamberg et C. G. Granqvist. *Evaporated Sn-doped In₂O₃ films : Basic optical properties and applications to energy-efficient windows*. *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 11, pages R123–R160, 1986. 40
- [Hara 2005] Kohjiro Hara, Koji Miyamoto, Yoshimoto Abe et Masatoshi Yanagida. *Electron Transport in Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Electrodes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 50, pages 23776–23778, 2005. 20
- [Harris 1952] GB Harris. *Quantitative measurements of preferred orientation in rolled uranium bars*. *Philos. Mag.*, vol. 43, pages 113–123, 1952. 66
- [Hauch 2001] Anneke Hauch et Andreas Georg. *Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells*. *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 22, pages 3457 – 3466, 2001. 85
-

- [He 1999] Jianjun He, Henrik Lindstrom, Anders Hagfeldt et Sten-Eric Lindquist. *Dye-Sensitized Nanostructured p-Type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 103, no. 42, pages 8940–8943, 1999. 22
- [He 2000] Jianjun He, Henrik Lindstrom, Anders Hagfeldt et Sten-Eric Lindquist. *Dye-sensitized nanostructured tandem cell-first demonstrated cell with a dye-sensitized photocathode*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 62, no. 3, pages 265 – 273, 2000. 23
- [He 2009] Chuan He, Zhi Zheng, Huili Tang, Linan Zhao et Fang Lu. *Electrochemical Impedance Spectroscopy Characterization of Electron Transport and Recombination in ZnO Nanorod Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, no. 24, pages 10322–10325, 2009. 34
- [Heavens 1960] O S Heavens. *Optical properties of thin films*. Reports on Progress in Physics, vol. 23, no. 1, page 1, 1960. 70
- [Heo 2010] Jaeyeong Heo, Adam S. Hock et Roy G. Gordon. *Low Temperature Atomic Layer Deposition of Tin Oxide*. Chemistry of Materials, vol. 22, no. 17, pages 4964–4973, 2010. 43
- [Horiuchi 2003] Hiroaki Horiuchi, Ryuzi Katoh, Kohjiro Hara, Masatoshi Yanagida, Shigeo Murata, Hironori Arakawa et M. Tachiya. *Electron Injection Efficiency from Excited N3 into Nanocrystalline ZnO Films : Effect of (N3 Zn2+) Aggregate Formation*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 11, pages 2570–2574, 2003. 32
- [Hosono 2004] Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Toshio Kimura et Hiroaki Imai. *Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 272, no. 2, pages 391 – 398, 2004. 35, 61
- [Huang 1997] S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Grätzel et A. J. Frank. *Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO2 Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, no. 14, pages 2576–2582, 1997. 20
- [Huang 2009] Xiaoming Huang, Yiduo Zhang, Huicheng Sun, Dongmei Li, Yanhong Luo et Qingbo Meng. *A new figure of merit for qualifying the fluorine-doped tin oxide glass used in dye-sensitized solar cells*. Journal of Renewable and Sustainable Energy, vol. 1, no. 6, page 063107, 2009. 121, 122
- [Hussien 1991] Gamal A.M. Hussien. *Characterisation of the thermal genesis course of zinc oxide from zinc acetoacetate dihydrate*. Thermochimica Acta, vol. 186, no. 2, pages 187 – 197, 1991. 58
- [Hwang 2007] Suyoung Hwang, Jung Ho Lee, Chanmoo Park, Hoinglae Lee, Chaekyu Kim, Chiyoun Park, Mi-Hyeon Lee, Wanin Lee, Jihee Park, Kyungkon Kim, Nam-Gyu Park et Chulhee Kim. *A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells*. Chem. Commun., no. 46, pages 4887–4889, 2007. 14, 15
- [Hwang 2010] Kyung-Jun Hwang, Wang-Geun Shim, Sung-Hoon Jung, Seung-Joon Yoo et Jae-Wook Lee. *Analysis of adsorption properties of N719 dye molecules on nanoporous TiO2 surface for dye-sensitized solar cell*. Applied Surface Science, vol. 256, no. 17, pages 5428 – 5433, 2010. 189
- [Ito 2005] Seigo Ito, Paul Liska, Pascal Comte, Raphael Charvet, Peter Pechy, Udo Bach, Lukas Schmidt-Mende, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Andreas Kay, Moham-

- mad K. Nazeeruddin et Michael Grätzel. *Control of dark current in photoelectrochemical ($\text{TiO}_2/\text{I}^-/\text{I}_3^-$) and dye-sensitized solar cells*. Chem. Commun., vol. 34, pages 4351–4353, 2005. 20
- [Ito 2008] Seigo Ito, Takurou N. Murakami, Pascal Comte, Paul Liska, Carole Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin et Michael Graetzel. *Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%*. Thin Solid Films, vol. 516, no. 14, pages 4613 – 4619, 2008. 8
- [Jager 1998] S. Jager, B. Szyszka, J. Szczyrbowski et G. Brauer. *Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by a.c. and d.c. reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 98, pages 1304 – 1314, 1998. 43
- [Jain 1998] Sanjeev Jain, Toivo T. Kodas et Mark Hampden-Smith. *Synthesis of ZnO thin films by Metal-Organic CVD of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$* . Chemical Vapor Deposition, vol. 4, no. 2, pages 51–59, 1998. 35
- [Jennings 2008] James R. Jennings, Andrei Ghicov, Laurence M. Peter, Patrik Schmuki et Alison B. Walker. *Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO_2 Nanotube Arrays : Transport, Trapping, and Transfer of Electrons*. Journal of the American Chemical Society, vol. 130, no. 40, pages 13364–13372, 2008. 26
- [Jensen 1991] W. Jensen K. F. Kern. Thin film processes ii. Academic, 1991. 54
- [Jeong 2004] Min-Chang Jeong, Byeong-Yun Oh, Woong Lee et Jae-Min Myoung. *Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)*. Journal of Crystal Growth, vol. 268, no. 1-2, pages 149 – 154, 2004. 36, 147
- [Kaiser 2002] Norbert Kaiser. *Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth*. Appl. Opt., vol. 41, no. 16, pages 3053–3060, Jun 2002. 109
- [Kakiuchi 2006] Keita Kakiuchi, Eiji Hosono et Shinobu Fujihara. *Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, vol. 179, no. 1-2, pages 81 – 86, 2006. 61
- [Kambe 2002] Shingo Kambe, Shogo Nakade, Takayuki Kitamura, Yuji Wada et Shozo Yanagida. *Influence of the Electrolytes on Electron Transport in Mesoporous TiO_2 Electrolyte Systems*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 11, pages 2967–2972, 2002. 18
- [Kanjolia 2011] R. Kanjolia, A.C. Jones, S. Ashraf, J. Bacsá, K. Black, P.R. Chalker, P. Beahan, S. Hindley, R. Odedra, P.A. Williams et P.N. Heys. *Dimethylzinc adduct chemistry revisited : MOCVD of vertically aligned ZnO nanowires using the dimethylzinc 1,4-dioxane adduct*. Journal of Crystal Growth, vol. 315, no. 1, pages 292 – 296, 2011. 36
- [Kar 2008] Soumitra Kar et Swadeshmukul Santra. *ZnO Nanotube Arrays and Nanotube-Based Paint-Brush Structures : A Simple Methodology of Fabricating Hierarchical Nanostructures with Self-Assembled Junctions and Branches*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, no. 22, pages 8144–8146, 2008. 35
- [Karst 2011] N. Karst, G. Rey, B. Doisneau, H. Roussel, R. Deshayes, V. Consonni, C. TERNON et D. Bellet. *Fabrication and characterization of a composite ZnO semiconductor as electron transporting layer in dye-sensitized solar cells*. Materials Science and Engineering : B, vol. 176, no. 8, pages 653 – 659, 2011. 168, 190, 194

- [Kawabe 2000] Takashi Kawabe, Satoshi Shimomura, Takashi Karasuda, Kenji Tabata, Eiji Suzuki et Yoichi Yamaguchi. *Photoemission study of dissociatively adsorbed methane on a pre-oxidized SnO₂ thin film*. Surface Science, vol. 448, no. 2-3, pages 101 – 107, 2000. 157, 158
- [Keis 2000] Karin Keis, Jan Lindgren, Sten-Eric Lindquist et Anders Hagfeldt. *Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes*. Langmuir, vol. 16, no. 10, pages 4688–4694, 2000. 32, 179
- [Keis 2002] Karin Keis, Eva Magnusson, Henrik Lindström, Sten-Eric Lindquist et Anders Hagfeldt. *A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 73, no. 1, pages 51 – 58, 2002. 32, 179
- [Kenanakis 2009] G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas et N. Katsarakis. *Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution : The decisive role of a seed layer for controlling the wire's diameter*. Journal of Crystal Growth, vol. 311, no. 23-24, pages 4799 – 4804, 2009. 34
- [Kern 2002] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl et J. Luther. *Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions*. Electrochimica Acta, vol. 47, no. 26, pages 4213 – 4225, 2002. 83, 85, 186
- [Kim 2003] Kwang-Sik Kim et Hyoun Woo Kim. *Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition*. Physica B : Condensed Matter, vol. 328, no. 3-4, pages 368 – 371, 2003. 36
- [Kim 2005] Hyoun Woo Kim, Nam Ho Kim, Jae-Hyun Shim, Nam-Hee Cho et Chongmu Lee. *Catalyst-free MOCVD growth of ZnO nanorods and their structural characterization*. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, vol. 16, pages 13–15, 2005. 36, 145
- [Kippelen 2009] Bernard Kippelen et Jean-Luc Bredas. *Organic photovoltaics*. Energy Environ. Sci., vol. 2, pages 251–261, 2009. 80
- [Ko 2011] Seung Hwan Ko, Daeho Lee, Hyun Wook Kang, Koo Hyun Nam, Joon Yeob Yeo, Suk Joon Hong, Costas P. Grigoropoulos et Hyung Jin Sung. *Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell*. Nano Letters, vol. 11, no. 2, pages 666–671, 2011. 35
- [Koenenkamp 2000] R. Koenenkamp. *Carrier transport in nanoporous TiO₂ films*. Phys. Rev. B, vol. 61, no. 16, pages 11057–11064, Apr 2000. 31
- [Kopidakis 2000] N. Kopidakis, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat et A. J. Frank. *Ambipolar Diffusion of Photocarriers in Electrolyte-Filled, Nanoporous TiO₂*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 16, pages 3930–3936, 2000. 18
- [Kopidakis 2003] Nikos Kopidakis, Kurt D. Benkstein, Jao van de Lagemaat et Arthur J. Frank. *Transport-Limited Recombination of Photocarriers in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 41, pages 11307–11315, 2003. 18, 20
- [Kopidakis 2005] N. Kopidakis, N. R. Neale, K. Zhu, J. van de Lagemaat et A. J. Frank. *Spatial location of transport-limiting traps in TiO₂ nanoparticle films in dye-sensitized solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 87, no. 20, page 202106, 2005. 19

-
- [Kopidakis 2006] Nikos Kopidakis, Kurt D. Benkstein, Jao van de Lagemaat, Arthur J. Frank, Quan Yuan et Eric A. Schiff. *Temperature dependence of the electron diffusion coefficient in electrolyte-filled TiO_2 nanoparticle films : Evidence against multiple trapping in exponential conduction-band tails*. Phys. Rev. B, vol. 73, no. 4, page 045326, Jan 2006. 19
- [Kotlikov 1997] E. N. Kotlikov et G. V. Tereshchenko. *Study of optical constants of films used for the synthesis of broad-band antireflection coatings*. Optics and Spectroscopy, vol. 82, pages 603–609, 1997. 70
- [Kruger 2002] Jessica Kruger, Robert Plass, Michael Grätzel et Hans-Jorg Matthieu. *Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium(II)*. Applied Physics Letters, vol. 81, no. 2, pages 367–369, Juillet 2002. 22
- [Ku 2007a] Chen-Hao Ku et Jih-Jen Wu. *Chemical bath deposition of ZnO nanowire-nanoparticle composite electrodes for use in dye-sensitized solar cells*. Nanotechnology, vol. 18, no. 50, page 505706, 2007. 28, 34, 35
- [Ku 2007b] Chen-Hao Ku et Jih-Jen Wu. *Electron transport properties in ZnO nanowire array/nanoparticle composite dye-sensitized solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 91, no. 9, page 093117, 2007. 28
- [Kubo 2004] Wataru Kubo, Ayumi Sakamoto, Takayuki Kitamura, Yuji Wada et Shozo Yanagida. *Dye-sensitized solar cells : improvement of spectral response by tandem structure*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, vol. 164, pages 33 – 39, 2004. 187
- [Lang 1962] Robert J. Lang. *Ultrasonic Atomization of Liquids*. The Journal of the Acoustical Society of America, vol. 34, no. 1, pages 6–8, 1962. 47
- [Laurent 1997] Jean-Marc Laurent, Agnès Smith, David S. Smith, Jean-Pierre Bonnet et Rafael Rodriguez Clemente. *Morphology and physical properties of SnO_2 -based thin films deposited by the pyrosol process from dibutyltin diacetate*. Thin Solid Films, vol. 292, no. 1-2, pages 145 – 149, 1997. 51, 116
- [Law 2005] Matt Law, Lori E. Greene, Justin C. Johnson, Richard Saykally et Peidong Yang. *Nanowire dye-sensitized solar cells*. Nat Mater, vol. 4, no. 6, pages 455–459, Juin 2005. 27, 34
- [Le Bahers 2012] Tangui Le Bahers, Thierry Pauporté, Fabrice Odobel, Frédéric Labat et Ilaria Ciofini. *Promising anchoring groups for ZnO-based hybrid materials : A periodic density functional theory investigation*. International Journal of Quantum Chemistry, vol. 112, pages 2062–2071, 2012. 32
- [Lee 2005] Dong Ju Lee, Jae Young Park, Young Su Yun, Yong Sung Hong, Jong Ha Moon, Byung-Teak Lee et Sang Sub Kim. *Comparative studies on the growth behavior of ZnO nanorods by metalorganic chemical vapor deposition depending on the type of substrates*. Journal of Crystal Growth, vol. 276, no. 3-4, pages 458 – 464, 2005. 36, 148
- [Li 2005] Quanchang Li, Vageesh Kumar, Yan Li, Haitao Zhang, Tobin J. Marks et Robert P. H. Chang. *Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions*. Chem. Mater., vol. 17, no. 5, pages 1001–1006, 2005. 34
- [Li 2008] Xin Li, Hong Lin, Jianbao Li, Xiayi Li, Bai Cui et Luozheng Zhang. *A Numerical Simulation and Impedance Study of the Electron Transport and Recombination in*
-

- Binder-Free TiO₂ Film for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, no. 35, pages 13744–13753, 2008. 84
- [Lierke 1967] E.G. Lierke et G. Griesshammer. *The formation of metal powders by ultrasonic atomization of molten metals*. Ultrasonics, vol. 5, no. 4, pages 224 – 228, 1967. 48
- [Lin 2009] Chin-Ching Lin, Mei-Ching Chiang et Yu-Wei Chen. *Temperature dependence of Fluorine-doped tin oxide films produced by ultrasonic spray pyrolysis*. Thin Solid Films, vol. 518, no. 4, pages 1241 – 1244, 2009. Transparent Conductive Oxides. 98
- [Lipperheide 2001] R Lipperheide, T Weis et U Wille. *Generalized Drude model : unification of ballistic and diffusive electron transport*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 13, no. 14, page 3347, 2001. 135
- [Listorti 2011] Andrea Listorti, Brian O'Regan et James R Durrant. *Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemistry of Materials, vol. 23, no. 0, pages 3381–3399, 2011. 15
- [Liu 2004] Xiang Liu, Xiaohua Wu, Hui Cao et R. P. H. Chang. *Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 6, pages 3141–3147, 2004. 152
- [Liu 2006] Xiaoxin Liu, Zhengguo Jin, Shaojing Bu, Juan Zhao et Zhifeng Liu. *Growth of ZnO Films with Controlled Morphology by Aqueous Solution Method*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 89, no. 4, pages 1226–1231, 2006. 34
- [Liu 2009] Bin Liu et Eray S. Aydil. *Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 11, pages 3985–3990, 2009. 26
- [Macdonald 1987] J. Ross Macdonald. Impedance spectroscopy. Wiley, 1987. 85, 182
- [Manifacier 1977] J.C. Manifacier, M. De Murcia, J.P. Fillard et E. Vicario. *Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure*. Thin Solid Films, vol. 41, no. 2, pages 127 – 135, 1977. 43
- [Martinez 2006] A I Martinez, L Huerta, J M O-Rueda de Leon, D Acosta, O Malik et M Aguilar. *Physicochemical characteristics of fluorine doped tin oxide films*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 39, no. 23, page 5091, 2006. 156
- [Martinson 2006] Alex B. F. Martinson, James E. McGarrah, Mohammed O. K. Parpia et Joseph T. Hupp. *Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 8, pages 4655–4659, 2006. 27, 178
- [Maudes 1980] J. Sanz Maudes et T. Rodríguez. *Sprayed SnO₂ films : Growth mechanism and film structure characterization*. Thin Solid Films, vol. 69, no. 2, pages 183 – 189, 1980. 91
- [McPeak 2009] Kevin M. McPeak et Jason B. Baxter. *ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition in a Continuous Flow Microreactor*. Crystal Growth & Design, vol. 9, no. 10, pages 4538–4545, 2009. 59
- [McPeak 2011] Kevin M. McPeak, Thinh P. Le, Nathan G. Britton, Zhorro S. Nickolov, Yossef A. Elabd et Jason B. Baxter. *Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires at Near-Neutral pH Conditions without Hexamethylenetetramine (HMTA) :*

- Understanding the Role of HMTA in ZnO Nanowire Growth*. Langmuir, vol. 27, no. 7, pages 3672–3677, 2011. 33, 34
- [Memming 1984] R. Memming. *Electron transfer processes with excited molecules at semiconductor electrodes*. Progress in Surface Science, vol. 17, no. 1, pages 7 – 73, 1984. 10
- [Messad 1993] A. Messad. *Structure et propriétés électriques de couches minces de dioxyde d'étain élaborées par pyrolyse d'un aérosol*. PhD thesis, Université Paris 7 Denis Diderot, 1993. 97, 136
- [Messad 1994] A. Messad, J. Bruneaux, H. Cachet et M. Froment. *Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO₂ ; films*. Journal of Materials Science, vol. 29, pages 5095–5103, 1994. 42, 43, 91, 93, 97, 105
- [Minami 2005] Tadatsugu Minami. *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*. Semiconductor Science and Technology, vol. 20, no. 4, page S35, 2005. 39
- [Mor 2006] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar et Craig A. Grimes. *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays : Fabrication, material properties, and solar energy applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, no. 14, pages 2011 – 2075, 2006. 26
- [Mulheran 1992] P A Mulheran et J H Harding. *The stability of SnO₂ surfaces*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 1, no. 1, page 39, 1992. 116
- [Muthukumar 2003] S. Muthukumar, Haifeng Sheng, Jian Zhong, Zheng Zhang, N.W. Emanetoglu et Yicheng Lu. *Selective MOCVD growth of ZnO nanotips*. Nanotechnology, IEEE Transactions on, vol. 2, no. 1, pages 50 – 54, Mars 2003. 36
- [Nag 1980] B.R. Nag. *Electron transport in compound semiconductors*. Springer-Verlag, 1980. 123, 126
- [Nagasawa 1999] Yousuke Nagasawa, Tetsuo Choso, Takashi Karasuda, Satoshi Shimomura, Feng Ouyang, Kenji Tabata et Yoichi Yamaguchi. *Photoemission study of the interaction of a reduced thin film SnO₂ with oxygen*. Surface Science, vol. 433-435, pages 226 – 229, 1999. 156, 157, 159
- [Nakade 2001] S. Nakade, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada et S. Yanagida. *Effects of Lithium Ion Density on Electron Transport in Nanoporous TiO₂ Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 38, pages 9150–9152, 2001. 18
- [Nakade 2003] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada et S. Yanagida. *Influence of TiO₂ Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 33, pages 8607–8611, 2003. 24
- [Nakade 2005a] Shogo Nakade, Taisuke Kanzaki, Wataru Kubo, Takayuki Kitamura, Yuji Wada et Shozo Yanagida. *Role of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cell (1) :- The Case of Solar Cells Using the I-/I₃- Redox Couple*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, no. 8, pages 3480–3487, 2005. 20
- [Nakade 2005b] Shogo Nakade, Taisuke Kanzaki, Yuji Wada et Shozo Yanagida. *Stepped Light-Induced Transient Measurements of Photocurrent and Voltage in Dye-Sensitized Solar Cells : Application for Highly Viscous Electrolyte Systems*. Langmuir, vol. 21, no. 23, pages 10803–10807, 2005. 21, 175

- [Nazeeruddin 1993] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos et M. Grätzel. *Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*. Journal of the American Chemical Society, vol. 115, no. 14, pages 6382–6390, 1993. 8, 82
- [Nazeeruddin 2005] Mohammad K. Nazeeruddin, Filippo De Angelis, Simona Fantacci, Annabella Selloni, Guido Viscardi, Paul Liska, Seigo Ito, Bessho Takeru et Michael Grätzel. *Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers*. Journal of the American Chemical Society, vol. 127, no. 48, pages 16835–16847, 2005. 8, 15, 31
- [Nelson 1999] Jenny Nelson. *Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes*. Phys. Rev. B, vol. 59, no. 23, pages 15374–15380, Jun 1999. 18
- [Noack 2002] Volker Noack, Horst Weller et Alexander Eychmüller. *Electron Transport in Particulate ZnO Electrodes :- A Simple Approach*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 34, pages 8514–8523, 2002. 27
- [Odobel 2010] Fabrice Odobel, Loïc Le Pleux, Yann Pellegrin et Errol Blart. *New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of p-type Semiconductors : Challenges and Opportunities*. Accounts of Chemical Research, vol. 43, no. 8, pages 1063–1071, 2010. 22
- [Oekermann 2004] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K. G. U. Wijayantha et L. M. Peter. *Electron Transport and Back Reaction in Electrochemically Self-Assembled Nanoporous ZnO/Dye Hybrid Films*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, no. 24, pages 8364–8370, 2004. 25
- [Ofir 2008] Ashi Ofir, Snir Dor, Larisa Grinis, Arie Zaban, Thomas Dittrich et Juan Bisquert. *Porosity dependence of electron percolation in nanoporous TiO₂ layers*. The Journal of Chemical Physics, vol. 128, no. 6, page 064703, 2008. 24
- [Ogata 2003] K. Ogata, K. Maejima, Sz. Fujita et Sg. Fujita. *Growth mode control of ZnO toward nanorod structures or high-quality layered structures by metal-organic vapor phase epitaxy*. Journal of Crystal Growth, vol. 248, pages 25 – 30, 2003. 36, 145
- [Ohyama 1997] Masashi Ohyama, Hiromitsu Kouzuka et Toshinobu Yoko. *Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution*. Thin Solid Films, vol. 306, no. 1, pages 78 – 85, 1997. 59
- [O'Regan 1991] Brian O'Regan et Michael Grätzel. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, vol. 353, no. 6346, pages 737–740, Octobre 1991. 8
- [O'Regan 2004] Brian C. O'Regan et Frank Lenzmann. *Charge Transport and Recombination in a Nanoscale Interpenetrating Network of n-Type and p-Type Semiconductors :- Transient Photocurrent and Photovoltage Studies of TiO₂/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, no. 14, pages 4342–4350, 2004. 22
- [O'Regan 2006] Brian C. O'Regan, Klaas Bakker, Jessica Kroeze, Herman Smit, Paul Sommeling et James R. Durrant. *Measuring Charge Transport from Transient*

- Photovoltage Rise Times. A New Tool To Investigate Electron Transport in Nanoparticle Films.* The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 34, pages 17155–17160, 2006. 176, 178
- [Palomares 2002] Emilio Palomares, John N. Clifford, Saif A. Haque, Thierry Lutz et James R. Durrant. *Slow charge recombination in dye-sensitised solar cells (DSSC) using Al₂O₃ coated nanoporous TiO₂ films.* Chem. Commun., pages 1464–1465, 2002. 20
- [Papageorgiou 1996] N. Papageorgiou, M. Grätzel et P. P. Infelta. *On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells.* Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 44, no. 4, pages 405 – 438, 1996. 17
- [Park 2002] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung et Gyu-Chul Yi. *Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods.* Applied Physics Letters, vol. 80, no. 22, pages 4232–4234, 2002. 36
- [Park 2005a] Jae Young Park, In Ok Jung, Jong Ha Moon, Byung-Teak Lee et Sang Sub Kim. *Temperature induced shape change of highly aligned ZnO nanocolumns.* Journal of Crystal Growth, vol. 282, no. 3-4, pages 353 – 358, 2005. 35, 36, 144
- [Park 2005b] Jae Young Park, Dong Ju Lee et Sang Sub Kim. *Size control of ZnO nanorod arrays grown by metalorganic chemical vapour deposition.* Nanotechnology, vol. 16, no. 10, page 2044, 2005. 35, 36, 145
- [Park 2005c] Jae Young Park, Jae Mok Lee, Jung Ho Je et Sang Sub Kim. *Early stage growth behavior of ZnO nanoneedle arrays on Al₂O₃ (0001) by metalorganic chemical vapor deposition.* Journal of Crystal Growth, vol. 281, no. 2-4, pages 446 – 451, 2005. 36, 148, 152
- [Park 2008] Won Park. *Controlled synthesis and properties of ZnO nanostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition : A review.* Metals and Materials International, vol. 14, pages 659–665, 2008. 144
- [Pauporté 2002] Th. Pauporté, T. Yoshida, A. Goux et D. Lincot. *One-step electrodeposition of ZnO/eosin Y hybrid films from a hydrogen peroxide oxygen precursor.* Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 534, no. 1, pages 55 – 64, 2002. 25
- [Pauporté 2003] T. Pauporté, T. Yoshida, R. Cortès, M. Froment et D. Lincot. *Electrochemical Growth of Epitaxial Eosin/ZnO Hybrid Films.* The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 37, pages 10077–10082, 2003. 25, 33
- [Pauporté 2006] T. Pauporté, D. Lincot, B. Viana et F. Pelle. *Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition.* Applied Physics Letters, vol. 89, no. 23, page 233112, 2006. 33
- [Pauporté 2010] Th. Pauporté, G. Bataille, L. Joulaud et F. J. Vermersch. *Well-Aligned ZnO Nanowire Arrays Prepared by Seed-Layer-Free Electrodeposition and Their Cassie Wenzel Transition after Hydrophobization.* The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, no. 1, pages 194–202, 2010. 33
- [Peter 1999] L. M. Peter et K. G. U. Wijayantha. *Intensity dependence of the electron diffusion length in dye-sensitised nanocrystalline TiO₂ photovoltaic cells.* Electrochemistry Communications, vol. 1, no. 12, pages 576 – 580, 1999. 20
- [Peterson 2004] Renee B. Peterson, Clark L. Fields et Brian A. Gregg. *Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions.* Langmuir, vol. 20, no. 12, pages 5114–5118, Mai 2004. 34

- [Petrov 2003] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman et J. E. Greene. *Microstructural evolution during film growth*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 21, no. 5, pages S117–S128, 2003. 109
- [Peulon 1996] Sophie Peulon et Daniel Lincot. *Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films*. Advanced Materials, vol. 8, no. 2, pages 166–170, 1996. 33
- [Peulon 1998] Sophie Peulon et Daniel Lincot. *Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 145, no. 3, pages 864–874, 1998. 33
- [Pichot 2000] François Pichot et Brian A. Gregg. *The Photovoltage-Determining Mechanism in Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 1, pages 6–10, 2000. 18
- [Pisarkiewicz 1989] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska et E. Leja. *Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band*. Thin Solid Films, vol. 174, no. Part 1, pages 217 – 223, 1989. 126, 131
- [Pisarkiewicz 1990] T. Pisarkiewicz et A. Kolodziej. *Nonparabolicity of the Conduction Band Structure in Degenerate Tin Dioxide*. physica status solidi (b), vol. 158, no. 1, pages K5–K8, 1990. 126, 128
- [Poelman 2003] Dirk Poelman et Philippe Frederic Smet. *Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements : a critical review*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 36, no. 15, page 1850, 2003. 203
- [Pradhan 2007] Basudev Pradhan, Sudip K. Batabyal et Amlan J. Pal. *Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, no. 9, pages 769 – 773, 2007. 34
- [Prins 1998] M. W. J. Prins, K.-O. Grosse-Holz, J. F. M. Cillessen et L. F. Feiner. *Grain-boundary-limited transport in semiconducting SnO₂ thin films : Model and experiments*. Journal of Applied Physics, vol. 83, no. 2, pages 888–893, 1998. 43, 135
- [Putley 1968] E. H. Putley. *The hall effect and semi-conductor physics*. Dover Publications, 1968. 123
- [Qi 2008] Aisha Qi, Leslie Y. Yeo et James R. Friend. *Interfacial destabilization and atomization driven by surface acoustic waves*. Physics of Fluids, vol. 20, no. 7, page 074103, 2008. 47
- [Qiu 2010] Jijun Qiu, Xiaomin Li, Fuwei Zhuge, Xiaoyan Gan, Xiangdong Gao, Weizhen He, Se-Jeong Park, Hyung-Kook Kim et Yoon-Hwae Hwang. *Solution-derived 40 μm vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells*. Nanotechnology, vol. 21, no. 19, page 195602, 2010. 27, 34
- [Quintana 2007] Maria Quintana, Tomas Edvinsson, Anders Hagfeldt et Gerrit Boschloo. *Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Solar Cells : Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 2, pages 1035–1041, 2007. 31
- [Rajpure 2000] K. Y. Rajpure, M. N. Kusumade, Michael N. Neumann-Spallart et C. H. Bhosale. *Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO₂ thin films*. Materials Chemistry and Physics, vol. 64, no. 3, pages 184 – 188, 2000. 43

-
- [Ridley 1977] B K Ridley. *Reconciliation of the Conwell-Weisskopf and Brooks-Herring formulae for charged-impurity scattering in semiconductors : Third-body interference*. Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 10, no. 10, page 1589, 1977. 131
- [Robert 1992] O. Banton P. Lafrance et J.P. Villeneuve Robert C. *Analyse de sensibilité paramétrique d'un modèle simulant le transport de pesticide dans le sol*. Revue des science et de l'eau, vol. 5, no. 2, page 197, 1992. 211
- [Rodriguez-Navarro 2001] Alejandro B. Rodriguez-Navarro. *Model of texture development in polycrystalline films growing on amorphous substrates with different topographies*. Thin Solid Films, vol. 389, no. 1-2, pages 288 – 295, 2001. 112
- [Rosina 2009] M. Rosina, P. Ferret, P.-H. Jouneau, I.-C. Robin, F. Levy, G. Feuillet et M. Lafossas. *Morphology and growth mechanism of aligned ZnO nanorods grown by catalyst-free MOCVD*. Microelectronics Journal, vol. 40, no. 2, pages 242 – 245, 2009. 36
- [Ryzhikov 2005] Andrey Ryzhikov. *Modification de surface des couches minces d'oxydes pour la détection sélective des molécules gazeuses et biologiques*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005. 41
- [Saito 2008] Masaru Saito et Shinobu Fujihara. *Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells*. Energy Environ. Sci., vol. 1, pages 280–283, 2008. 31, 181
- [Sanon 1991] Geeta Sanon, Raj Rup et Abhai Mansingh. *Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO_2) films*. Phys. Rev. B, vol. 44, no. 11, pages 5672–5680, Sep 1991. 39, 41, 128
- [Saukko 2005] S. Saukko, Ulla Lassi, V. Lantto, M. Kroneld, S. Novikov, P. Kuivalainen, T.T. Rantala et J. Mizsei. *Experimental studies of O_2 - SnO_2 surface interaction using powder, thick films and monocrystalline thin films*. Thin Solid Films, vol. 490, pages 48 – 53, 2005. 159
- [Schiller 2001] C. A. Schiller et W. Strunz. *The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models*. Electrochimica Acta, vol. 46, no. 24-25, pages 3619 – 3625, 2001. 182
- [Schlichthorl 1997] G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague et A. J. Frank. *Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Solar Cells : A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, no. 41, pages 8141–8155, 1997. 17
- [Schlichthorl 1999] G. Schlichthorl, N. G. Park et A. J. Frank. *Evaluation of the Charge-Collection Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 103, no. 5, pages 782–791, 1999. 21, 175
- [Schwarzburg 1991] K. Schwarzburg et F. Willig. *Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO_2* . Applied Physics Letters, vol. 58, no. 22, pages 2520–2522, 1991. 19
- [Serin 2011] N. Serin, A. Yildiz, A.A. Alsaç et T. Serin. *Estimation of compensation ratio by identifying the presence of different hopping conduction mechanisms in SnO_2 thin films*. Thin Solid Films, vol. 519, no. 7, pages 2302 – 2307, 2011. 131
- [Seto 1975] John Y. W. Seto. *The electrical properties of polycrystalline silicon films*. Journal of Applied Physics, vol. 46, no. 12, pages 5247–5254, 1975. 134, 135, 136
-

- [Shanthi 1982] E. Shanthi, A. Banerjee et K. L. Chopra. *Dopant effects in sprayed tin oxide films*. Thin Solid Films, vol. 88, no. 2, pages 93 – 100, 1982. 42
- [Shokr 2000] E Kh Shokr. *Optimization of the electrical and optical properties of Sb-Sn-O thin films*. Semiconductor Science and Technology, vol. 15, no. 3, page 247, 2000. 43
- [Smits 1958] F.M. Smits. *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*. Bell System Technical Journal, vol. 37, pages 711–718, 1958. 78
- [Soedergren 1994] Sven Soedergren, Anders Hagfeldt, Joergen Olsson et Sten-Eric Lindquist. *Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 98, no. 21, pages 5552–5556, 1994. 174
- [Spanhel 2006] Lubomir Spanhel. *Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings : A survey*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 39, pages 7–24, 2006. 59
- [Stambouli 2006] V. Stambouli, A. Zebda, E. Appert, C. Guiducci, M. Labeau, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, N. Brack et P.J. Pigram. *Semiconductor oxide based electrodes for the label-free electrical detection of DNA hybridization : Comparison between Sb doped SnO₂ and CdIn₂O₄*. Electrochimica Acta, vol. 51, no. 24, pages 5206 – 5214, 2006. 156, 157, 158
- [Stjerna 1990] B. Stjerna et C. G. Granqvist. *Optical properties of SnO_x thin films : Theory and experiment*. Applied Physics Letters, vol. 57, no. 19, pages 1989–1991, 1990. 127
- [Stjerna 1994] B. Stjerna, E. Olsson et C. G. Granqvist. *Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo*. Journal of Applied Physics, vol. 76, no. 6, pages 3797–3817, 1994. 43
- [Swanepoel 1983] R Swanepoel. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E : Scientific Instruments, vol. 16, no. 12, page 1214, 1983. 70
- [Szarko 2008] Jodi M. Szarko, Antje Neubauer, Andreas Bartelt, Liana Socaciu-Siebert, Frank Birkner, Klaus Schwarzburg, Thomas Hannappel et Rainer Eichberger. *The Ultrafast Temporal and Spectral Characterization of Electron Injection from Perylene Derivatives into ZnO and TiO₂ Colloidal Films*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, no. 28, pages 10542–10552, 2008. 32
- [Tello 2007] Juan S. Tello, Allan F. Bower, Eric Chason et Brian W. Sheldon. *Kinetic Model of Stress Evolution during Coalescence and Growth of Polycrystalline Thin Films*. Phys. Rev. Lett., vol. 98, no. 21, page 216104, May 2007. 115
- [Terrier 1995] C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan et J. A. Roger. *Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique*. Thin Solid Films, vol. 263, no. 1, pages 37 – 41, 1995. 42, 43
- [Thavasi 2009] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose et S. Ramakrishna. *Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells*. Materials Science and Engineering : R : Reports, vol. 63, no. 3, pages 81 – 99, 2009. 32
- [Thompson 1996] Carl V. Thompson et Roland Carel. *Stress and grain growth in thin films*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 44, no. 5, pages 657 – 673, 1996. Mechanics and Physics of Layered and Graded Materials. 115

-
- [Thompson 2000] C. V. Thompson. *Structure evolution during processing of polycrystalline films*. Annual Review of Materials Science, vol. 30, no. 1, pages 159–190, 2000. 112, 115
- [Tirosh 2006] Shay Tirosh, Thomas Dittrich, Ashi Ofir, Larisa Grinis et Arie Zaban. *Influence of Ordering in Porous TiO₂ Layers on Electron Diffusion*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 33, pages 16165–16168, 2006. PMID : 16913734. 24
- [Tisdale 2008] William A. Tisdale, Matthias Muntwiler, David J. Norris, Eray S. Aydil et X.-Y. Zhu. *Electron Dynamics at the ZnO (10-10) Surface*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, no. 37, pages 14682–14692, 2008. 31
- [Tornow 2007] Julian Tornow et Klaus Schwarzburg. *Transient Electrical Response of Dye-Sensitized ZnO Nanorod Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 24, pages 8692–8698, 2007. 176
- [Tornow 2008] Julian Tornow, Klaus Ellmer, Jodi Szarko et Klaus Schwarzburg. *Voltage bias dependency of the space charge capacitance of wet chemically grown ZnO nanorods employed in a dye sensitized photovoltaic cell*. Thin Solid Films, vol. 516, no. 20, pages 7139 – 7143, 2008. 34
- [Turner 2002] Gordon M. Turner, Matthew C. Beard et Charles A. Schmuttenmaer. *Carrier Localization and Cooling in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 45, pages 11716–11719, 2002. 19
- [van de Lagemaat 2000] J. van de Lagemaat, N.-G. Park et A. J. Frank. *Influence of Electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells : A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Techniques*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 9, pages 2044–2052, 2000. 179
- [van de Lagemaat 2001] J. van de Lagemaat et A. J. Frank. *Nonthermalized Electron Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films : sTransient Photocurrent and Random-Walk Modeling Studies*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 45, pages 11194–11205, 2001. 18, 21, 175
- [van der Drift 1967] A. van der Drift. *Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layers*. Philips Res. Rep., vol. 22, pages 267–288, 1967. 112
- [Vanmaekelbergh 1999] D. Vanmaekelbergh et P. E. de Jongh. *Driving Force for Electron Transport in Porous Nanostructured Photoelectrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 103, no. 5, pages 747–750, 1999. 18
- [Vargas 2003] W. E. Vargas, D. E. Azofeifa et N. Clark. *Retrieved optical properties of thin films on absorbing substrates from transmittance measurements by application of a spectral projected gradient method*. Thin Solid Films, vol. 425, no. 1-2, pages 1 – 8, 2003. 72
- [Vargas 2007] William E. Vargas et Diego Castro. *Closed equation for the normal incidence reflectance of thin films on absorbing substrates*. Appl. Opt., vol. 46, no. 4, pages 502–505, 2007. 70
- [Vayssieres 2001] Lionel Vayssieres, Karin Keis, Sten-Eric Lindquist et Anders Hagfeldt. *Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material : 3D Highly Oriented Microrod*
-

- Array of ZnO*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 17, pages 3350–3352, 2001. 33, 34
- [Vayssieres 2003] L. Vayssieres. *Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions*. Advanced Materials, vol. 15, no. 5, pages 464–466, 2003. 33, 34
- [Viguie 1975] J. C. Viguie et J. Spitz. *Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 122, no. 4, pages 585–588, 1975. 47
- [von Baltz 1972] R. von Baltz et W. Escher. *Quantum Theory of Free Carrier Absorption*. physica status solidi (b), vol. 51, no. 2, pages 499–507, 1972. 133
- [Vukasinovic 2007] Bojan Vukasinovic, Marc K. Smith et Ari Glezer. *Mechanisms of free-surface breakup in vibration-induced liquid atomization*. Physics of Fluids, vol. 19, no. 1, page 012104, 2007. 47
- [Wachter 2008] Philipp Wachter, Markus Zistler, Christian Schreiner, Marko Berginc, Ursa Opara Krasovec, Dirk Gerhard, Peter Wasserscheid, Andreas Hinsch et Heiner J. Gores. *Characterisation of DSSC-electrolytes based on 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide : Measurement of triiodide diffusion coefficient, viscosity, and photovoltaic performance*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, vol. 197, no. 1, pages 25 – 33, 2008. 22
- [Wang 2003] Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Jacques E. Moser, Mohammad K. Na-zeeruddin, Takashi Sekiguchi et Michael Grätzel. *A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte*. Nat Mater, vol. 2, no. 6, pages 402–407, 2003. 22
- [Wang 2004a] Zhong Lin Wang. *Zinc oxide nanostructures : growth, properties and applications*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 16, no. 25, page R829, 2004. 30
- [Wang 2004b] Zhong-Sheng Wang, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima et Hironori Arakawa. *Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell*. Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, no. 13-14, pages 1381 – 1389, 2004. 171
- [Wang 2005] Qing Wang, Jacques-E. Moser et Michael Grätzel. *Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, no. 31, pages 14945–14953, 2005. 186
- [Wang 2007] Jiaheng Wang, Yang Qi, Zhuangzhi Zhi, Jing Guo, Maolin Li et Ying Zhang. *A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films*. Smart Materials and Structures, vol. 16, no. 6, page 2673, 2007. 59
- [Wang 2009a] Mingkui Wang, Alina M. Anghel, Benoit Marsan, Ngoc-Le Cevey Ha, Nuttapol Pootrakulchote, Shaik. M. Zakeeruddin et Michael Grätzel. *CoS Super-sedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Am. Chem. Soc., vol. 131, pages 15976–15977, 2009. 22
- [Wang 2009b] Mingkui Wang, Peter Chen, Robin Humphry-Baker, Shaik M. Zakeeruddin et Michael Grätzel. *The Influence of Charge Transport and Recombination on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*. ChemPhysChem, vol. 10, no. 1, pages 290–299, 2009. 23
- [Wang 2011] Xiaoxu Wang, Sudeep Karanjit, Lifeng Zhang, Hao Fong, Qiquan Qiao et Zhengtao Zhu. *Transient photocurrent and photovoltage studies on charge transport in dye sensitized solar cells made from the composites of TiO₂ nanofibers and nanoparticles*. Applied Physics Letters, vol. 98, no. 8, page 082114, 2011. 178

- [Watson 2004] David F. Watson et Gerald J. Meyer. *Cation effects in nanocrystalline solar cells*. Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, no. 13-14, pages 1391 – 1406, 2004. 17
- [Westermarck 2002] Karin Westermarck, Hakan Rensmo, Hans Siegbahn, Karin Keis, Anders Hagfeldt, Lars Ojamae et Petter Persson. *PES Studies of Ru(dcbpyH₂)₂(NCS)₂ Adsorption on Nanostructured ZnO for Solar Cell Applications*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 39, pages 10102–10107, 2002. 31
- [Wong 2009] Daniel Kwan-Pang Wong, Chen-Hao Ku, Yen-Ru Chen, Guan-Ren Chen et Jih-Jen Wu. *Enhancing Electron Collection Efficiency and Effective Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells*. ChemPhysChem, vol. 10, no. 15, pages 2698–2702, 2009. 178
- [Wu 2002] J.-J. Wu et S.-C. Liu. *Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition*. Advanced Materials, vol. 14, no. 3, pages 215–218, 2002. 35, 36
- [Xu 2010] Chengkun Xu, Paul Shin, Liangliang Cao et Di Gao. *Preferential Growth of Long ZnO Nanowire Array and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Phys. Chem. C, vol. 114, no. 1, pages 125–129, Décembre 2010. 34
- [Xu 2011] Chengkun Xu, Jiamin Wu, Umang V. Desai et Di Gao. *Multilayer Assembly of Nanowire Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Am. Chem. Soc., vol. 133, no. 21, pages 8122–8125, Avril 2011. 27, 32
- [Yamabi 2002] Satoshi Yamabi et Hiroaki Imai. *Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions*. J. Mater. Chem., vol. 12, pages 3773–3778, 2002. 33, 34
- [Yamazoe 1979] Noboru Yamazoe, Jun Fuchigami, Masato Kishikawa et Tetsuro Seiyama. *Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂*. Surface Science, vol. 86, pages 335 – 344, 1979. 154, 160
- [Ye 2007] Z.Z. Ye, J.Y. Huang, W.Z. Xu, J. Zhou et Z.L. Wang. *Catalyst-free MOCVD growth of aligned ZnO nanotip arrays on silicon substrate with controlled tip shape*. Solid State Communications, vol. 141, no. 8, pages 464 – 466, 2007. 35, 36, 146
- [Yella 2011] Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md.Khaja Nazeeruddin, Eric Wei-Guang Diao, Chen-Yu Yeh, Shaik M Zakeeruddin et Michael Grätzel. *Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency*. Science, vol. 334, pages 629–634, 2011. 8, 21
- [Yodyingyong 2010] Supan Yodyingyong, Qifeng Zhang, Kwangsuk Park, Christopher S. Dandeneau, Xiaoyuan Zhou, Darapond Triampo et Guozhong Cao. *ZnO nanoparticles and nanowire array hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 96, no. 7, page 073115, 2010. 28, 35
- [Yoshida 1999] Tsukasa Yoshida, Masashi Tochimoto, Derck Schlettwein, Dieter Wohrle, Takashi Sugiura et Hideki Minoura. *Self-Assembly of Zinc Oxide Thin Films Modified with Tetrasulfonated Metallophthalocyanines by One-Step Electrodeposition*. Chemistry of Materials, vol. 11, no. 10, pages 2657–2667, 1999. 33
- [Yoshida 2009] Tsukasa Yoshida, Jingbo Zhang, Daisuke Komatsu, Seiichi Sawatani, Hideki Minoura, Thierry Pauporté, Daniel Lincot, Torsten Oekermann, Derck Schlettwein, Hirokazu Tada, Dieter Wohrle, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui,

- Hidetoshi Miura et Hisao Yanagi. *Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films*. Advanced Functional Materials, vol. 19, no. 1, pages 17–43, 2009. 25
- [Yuan 2004] Hongtao Yuan et Yao Zhang. *Preparation of well-aligned ZnO whiskers on glass substrate by atmospheric MOCVD*. Journal of Crystal Growth, vol. 263, no. 1-4, pages 119 – 124, 2004. 36
- [Yum 2012] Jun-Ho Yum, Etienne Baranoff, Florian Kessler, Thomas Moehl, Shahzada Ahmad, Takeru Bessho, Arianna Marchioro, Elham Ghadiri, Jacques-E. Moser, Chenyi Yi, Md. K. Nazeeruddin et Michael Grätzel. *A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials*. Nat Commun, vol. 3, pages 631–, Janvier 2012. 22
- [Zaban 1997] Arie Zaban, Andreas Meier et Brian A. Gregg. *Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous TiO₂ Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, no. 40, pages 7985–7990, 1997. 17
- [Zaban 2003] Arie Zaban, Miri Greenshtein et Juan Bisquert. *Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit Voltage Decay Measurements*. ChemPhysChem, vol. 4, no. 8, pages 859–864, 2003. 178
- [Zebda 2007] A. Zebda. *Propriétés microstructurales et électriques d'électrodes d'oxydes semi-conducteurs SnO₂ et CdIn₂O₄ : application à la détection électrochimique directe de l'hybridation de l'ADN*. PhD thesis, INP Grenoble, 2007. 42, 53
- [Zeng 2005] Yu-Jia Zeng, Zhi-Zhen Ye, Wei-Zhong Xu, Li-Ping Zhu et Bing-Hui Zhao. *Well-aligned ZnO nanowires grown on Si substrate via metalorganic chemical vapor deposition*. Applied Surface Science, vol. 250, no. 1-4, pages 280 – 283, 2005. 36
- [Zhang 2003] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki et N. Usami. *Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, vol. 83, no. 8, pages 1635–1637, 2003. 36
- [Zhang 2004] B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawasaki et H. Koinuma. *Pressure-Dependent ZnO Nanocrystal Growth in a Chemical Vapor Deposition Process*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, no. 30, pages 10899–10902, 2004. 35, 36
- [Zhang 2006] Guoqiang Zhang, Atsushi Nakamura, Toru Aoki, Jiro Temmyo et Yoshio Matsui. *Au-assisted growth approach for vertically aligned ZnO nanowires on Si substrate*. Applied Physics Letters, vol. 89, no. 11, page 113112, 2006. 35
- [Zhang 2008] Rong Zhang, Jie Pan, Evan P. Briggs, Marvin Thrash et Lei L. Kerr. *Studies on the adsorption of RuN3 dye on sheet-like nanostructured porous ZnO films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 92, no. 4, pages 425 – 431, 2008. 32
- [Zhang 2009] Guangliang Zhang, Hari Bala, Yueming Cheng, Dong Shi, Xueju Lv, Qingjiang Yu et Peng Wang. *High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary π -conjugated spacer*. Chem. Commun., no. 16, pages 2198–2200, 2009. 21
- [Zhu 2007a] Kai Zhu, Nathan R. Neale, Alexander Miedaner et Arthur J. Frank. *Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays*. Nano Letters, vol. 7, no. 1, pages 69–74, 2007. 25, 26
- [Zhu 2007b] Kai Zhu, Todd B. Vinzant, Nathan R. Neale et Arthur J. Frank. *Removing Structural Disorder from Oriented TiO₂ Nanotube Arrays : Reducing the Dimensionality of Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells*. Nano Letters, vol. 7, no. 12, pages 3739–3746, 2007. 26

Glossaire

Abréviations

- AACVD dépôt chimique à partir d'une phase vapeur obtenue via un aérosol
- AFM microscopie à force atomique
- APCE* efficacité de conversion d'un photon absorbé en courant
- APCVD dépôt chimique à partir d'une phase vapeur à pression atmosphérique
- CBD dépôt chimique en solution
- CPE élément à phase constante
- CVD dépôt chimique à partir d'une phase vapeur
- EQE* efficacité quantique externe
- HMTA hexaméthylènetétramine
- HOMO orbitale moléculaire, de plus haute énergie, occupée
- IPCE* efficacité de conversion d'un photon incident en courant
- IQE* efficacité quantique interne
- LHE* efficacité d'absorption des photons incidents
- LHZA hydroxyde d'acétate de zinc feuilleté
- LUMO orbitale moléculaire, de plus basse énergie, vacante
- MEB microscopie électronique à balayage
- MET microscopie électronique en transmission
- MOCVD dépôt chimique à partir d'une phase vapeur d'un précurseur organométallique
- PIMOCVD dépôt chimique à partir d'une phase vapeur obtenue par injections pulsées d'un précurseur organométallique

Constantes

- c célérité de la lumière
- e charge élémentaire
- ε_0 permittivité du vide
- F constante de Faraday
- h constante de Planck
- \hbar constante de Dirac

- j unité imaginaire ($j = \sqrt{-1}$)
 k_B constante de Boltzmann
 m_e masse d'un électron
 R constante des gaz parfaits

Symboles

Symboles latins

- A aire de la cellule
 A_g aire d'un grain
 \mathcal{A} absorptance
 C_e constante de couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur
 C_{hkl} coefficients de texture
 D_0 coefficient de diffusion des électrons dans un semi-conducteur dépourvu d'états de pièges
 d_{hkl} distance interréticulaire
 D_{hkl} taille des cristallites
 D_n coefficient de diffusion des électrons dans le semi-conducteur de la photoanode
 E énergie repérée par rapport au niveau du vide
 \mathcal{E} énergie repérée par rapport au bas de la bande de conduction
 \mathcal{E} densité d'énergie contenue dans un grain
 E_a énergie d'activation
 E_{BC} énergie du bas de la bande de conduction
 E_{BV} énergie du haut de la bande de valence
 \mathcal{E}_F énergie de Fermi repérée par rapport au bas de la bande de conduction
 $E_{F,redox}$ énergie libre des électrons du couple redox
 $E_{F,sc}$ énergie libre des électrons du semi-conducteur
 e_p épaisseur du film mince de $\text{SnO}_2\text{:F}$
 ff facteur de forme
 $I_{0,hkl}$ intensité du pic de diffraction associé aux plans (hkl) dans le cas d'une poudre non texturée
 I_{hkl} intensité du pic de diffraction associé aux plans (hkl)
 J_{sc} densité de courant de court-circuit
 k norme du vecteur d'onde
 κ partie imaginaire de l'indice de réfraction du film mince
 k_{inj} taux d'injection des électrons
 κ_s partie imaginaire de l'indice de réfraction du substrat
 l libre parcours moyen
 L épaisseur de la photoanode nanostructurée

- L_c taille moyenne des cristallite
 L_D longueur de Debye
 L_d longueur de diffusion des électrons
 L_g taille d'un grain
 \mathcal{L}_g^{eq} taille équivalente des grains
 m mobilité de l'interface des grains
 m^* masse effective des électrons de la bande de conduction
 m_0^* masse effective des électrons au bas de la bande de conduction
 M_{hkl} module biaxial
 n partie réelle de l'indice de réfraction du film mince
 \tilde{n} indice de réfraction complexe du film mince
 n_c densité d'électrons dans la bande de conduction
 N nombre de pics de diffraction considéré
 N_d densité de donneurs
 n_s partie réelle de l'indice de réfraction du substrat
 n_t densité d'électrons piégés
 \mathcal{P} porosité
 q charge des porteurs
 R rayon d'une nanoparticule
 r_H facteur de Hall
 \mathcal{R} réflectance
 R_{\square} résistance carrée
 R_k résistance de transfert de charge à l'interface ZnO / colorant / électrolyte
 R_s résistance série
 R_w résistance de la photoanode
 \mathcal{S} surface spécifique (en $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
 \mathbb{S} coefficient de sursaturation
 T température
 \mathcal{T} transmittance
 V_{oc} tension de circuit ouvert
 Z impédance
 Z_1 impédance de la photoanode et de l'interface ZnO / colorant / électrolyte
 Z_2 impédance de l'électrolyte
 Z_3 impédance de l'interface platine / électrolyte

Symboles grecs

- α coefficient d'absorption
- β largeur intégral des pics de diffraction
- β_{ins} élargissement instrumental des pics de diffraction
- β_{md} élargissement des pics de diffraction causé par une déformation non homogène du matériau
- β_{ins} élargissement des pics de diffraction causé par la taille finie des cristallites
- $\Delta\mu$ différence de potentiel chimique entre la phase vapeur et la phase solide
- $\Delta\phi$ différence de potentiel au sein d'une nanoparticule
- ϵ déformation élastique
- $\tilde{\epsilon}$ constante diélectrique complexe
- ϵ_{∞} constante diélectrique à haute fréquence
- ϵ_r constante diélectrique relative
- η rendement global de conversion photovoltaïque
- η_{col} rendement de collecte des charges photogénérées
- γ_{hkl} énergie surfacique du plan (hkl)
- λ_p longueur d'onde plasma
- μ mobilité électronique
- μ_H mobilité Hall
- μ_{op} mobilité optique
- ω pulsation
- ω_k taux de recombinaison de charge à l'interface ZnO / colorant / électrolyte
- ω_p pulsation plasma
- ω_{pt} pulsation caractéristique du transfert de charge à l'interface platine / électrolyte
- ϕ potentiel électrique
- ϕ_{inj} rendement d'injection des charges photogénérées
- Φ irradiance spectral
- Φ_{Ha} Figure de mérite d'un matériau transparent conducteur défini par Haacke
- Φ_{lum} irradiance
- Φ_{mH} Figure de mérite du SnO₂:F défini par Huang
- Φ_{tc} Figure de mérite d'un matériau transparent conducteur défini par Jain
- ρ résistivité
- ϱ résistivité d'interface de l'interface ZnO / colorant / électrolyte
- ρ_{cb} densité d'états de la bande de conduction
- σ conductivité
- ς degré de texture
- τ temps moyen entre deux diffusions successives des électrons
- τ_0 temps de vie des électrons dans un semi-conducteur dépourvu d'états de pièges
- τ_{e-} temps entre deux diffusions successives des électrons

τ_d temps de transport des électrons

τ_n temps de vie des électrons (également appelé temps de recombinaison)

v vitesse de croissance

ζ constante de non parabolicité de la bande de conduction

Autres symboles

\varnothing diamètre des nanofils ou nanoparticulles